

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年7月28日 (28.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/068397 A1

(51) 国際特許分類⁷: C04B 38/06, B01J 35/04, B01D 39/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000311

(22) 国際出願日: 2005年1月13日 (13.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-006152 2004年1月13日 (13.01.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大野一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).

佐藤寛樹 (SATO, Hiroki) [JP/JP]; 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).

(74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

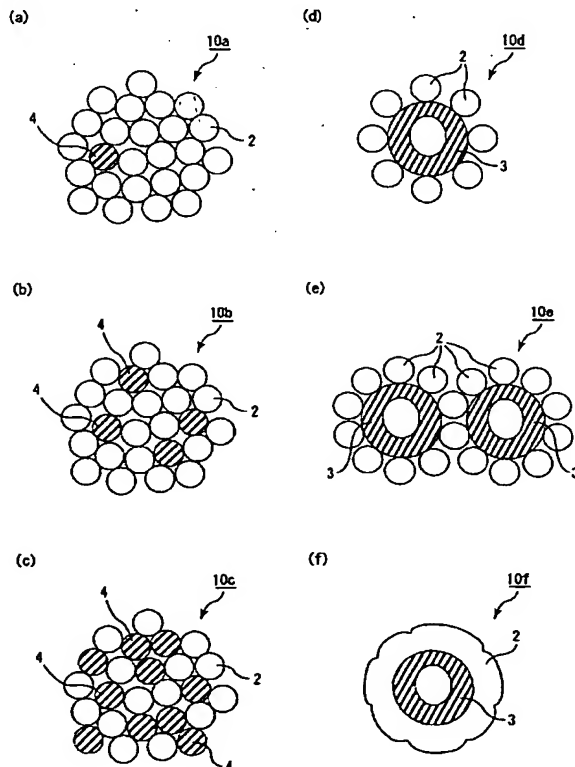
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: PORE-FORMING MATERIAL FOR POROUS BODY, METHOD FOR PRODUCING PORE-FORMING MATERIAL FOR POROUS BODY, METHOD FOR PRODUCING POROUS BODY, POROUS BODY AND HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: 多孔体用造孔材、多孔体用造孔材の製造方法、多孔体の製造方法、多孔体及びハニカム構造体



(57) Abstract: Disclosed is a pore-forming material for porous bodies which enables to produce a porous body having pores of a certain size and excellent mechanical strength. The pore-forming material for porous bodies is characterized by comprising an organic polymer particle and an inorganic particle.

(57) 要約: 本発明は、所定大きさの気孔を有するとともに、優れた機械的強度を有する多孔体を製造することが可能な多孔体用造孔剤を提供することを目的とするものであり、本発明の多孔体用造孔剤は、有機ポリマー粒子と無機粒子とからなることを特徴とする。

WO 2005/068397 A1



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

多孔体用造孔材、多孔体用造孔材の製造方法、多孔体の製造方法、多孔体及びハニカム構造体

技術分野

[0001] 本出願は、2004年1月13日に出願された日本国特許出願2004-006152号を基礎出願として優先権主張する出願である。

本発明は、多孔体用造孔材、多孔体用造孔材の製造方法、多孔体の製造方法、多孔体及びハニカム構造体に関する。

背景技術

[0002] バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるスス等のパーティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

そこで、排気ガス中のパーティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるフィルタとして多孔質セラミックからなるハニカム構造体が種々提案されている。

[0003] この種のハニカム構造体に用いることができる多孔体を製造する方法としては、例えば、セラミック、金属等からなる骨材に、造孔作用のあるポリマー粒子(多孔体用造孔材)を混合し、これを、成形、乾燥、脱脂及び焼成することにより多孔体を製造する方法が開示されている(例えば、特許文献1等参照)。このような製造方法では、脱脂工程において、上記ポリマー粒子の殆どが燃焼除去され、このポリマー粒子が占めていた部分に孔が形成されるので、焼成後も、この孔に起因して多孔体が形成されることとなる。

[0004] また、多孔体からなるハニカム構造体においては、多孔体の気孔率がフィルタの性能を決定するための非常に重要な因子であり、触媒の担持量の増加、微粒子の捕集効率、圧損、捕集時間の関係から、気孔率の大きいフィルタが望まれている。

そこで、上述した方法により、気孔率の大きい多孔体を製造しようとした場合には、ポリマー粒子の含有量を増加させることとなる。

[0005] 特許文献1:特開2003-10617号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、ポリマー粒子の含有量を増加させた場合、乾燥、脱脂、焼成工程において、ポリマー粒子が燃焼する際に急激な発熱反応を示して、高温となり、熱衝撃により、成形体や、焼成後の焼結体にクラックが発生することがあった。このようにクラックが発生した場合、フィルタとしての機能が損なわれることとなる。
- [0007] また、このようなクラックを防止するために、ポリマー粒子の含有量を少なくしようとしてポリマー粒子を多孔質体(低密度化)とすると、成形時に高圧力を加えた際に、ポリマー粒子がつぶれてしまい、造孔作用が低下してしまうため、所望の気孔を有する多孔体を形成することが困難であった。
- [0008] 本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、所定大きさの気孔を有するとともに、優れた機械的強度を有する多孔体を製造することが可能な多孔体用造孔剤、該多孔体用造孔剤の製造方法、優れた機械的強度を有する多孔体の製造方法、該多孔体、該多孔体を用いたハニカム構造体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 第一の本発明は、有機ポリマー粒子と無機粒子とからなることを特徴とする多孔体用造孔材である。
- 上記第一の本発明に係る多孔体用造孔剤は、有機ポリマー粒子中に無機粒子が含まれている形態のもの、又は、有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体であることが望ましい。
- [0010] 上記多孔体用造孔剤において、上記無機粒子は、無機マイクロバルーンからなるものであってもよく、上記有機ポリマー粒子は、有機マイクロバルーンからなるものであってもよい。上記無機粒子は、多孔体の焼結助剤としての機能を有するものであってもよい。
- [0011] 上記多孔体において、その気孔率は、10〜70体積%であることが望ましく、無機粒子に対する有機ポリマーの体積比(有機ポリマー／無機粒子)は、0.1〜250であることが望ましく、0.1〜10であることがより望ましい。
- また、上記多孔体用造孔材は、球形であることが望ましく、平均粒径が20〜60 μm

であることが望ましい。

[0012] 上記多孔体用造孔剤において、上記無機粒子は、窒化物セラミック、炭化物セラミック及び酸化物セラミックよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなるか、Si、Fe及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属からなるか、金属化合物からなることが望ましい。また、セラミックのなかでは、酸化物セラミックがより望ましい。

[0013] 上記多孔体用造孔剤において、上記有機ポリマー粒子は、親水性モノマー、多官能性モノマー及びその他のモノマーを含む混合モノマー組成物の重合体であることが望ましい。

[0014] 第二の本発明は、有機ポリマー粒子と無機粒子とを溶媒中で混合した後、溶媒を除去することにより、有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体を得ることを特徴とする多孔体用造孔剤の製造方法である。

第三の本発明は、有機溶媒中で重合を行うことにより、内部に空洞を有する有機マイクロバルーンを形成し、ついで、上記有機マイクロバルーンと無機粒子を混合し、脱気することにより、上記有機マイクロバルーンの内部の空洞に無機粒子を注入せしめることを特徴とする多孔体用造孔材の製造方法である。

第四の本発明は、無機粒子を含んだ有機溶媒中で重合を行うことにより、内部に無機粒子を含む有機ポリマー粒子を製造することを特徴とする多孔体用造孔材の製造方法である。

[0015] 第五の本発明は、有機ポリマーと無機粒子とからなる多孔体用造孔材と骨材粒子とを含む成形体用原料を混合、成形した後、焼成することを特徴とする多孔体の製造方法である。

上記多孔体の製造方法において、上記多孔体用造孔材の粒径は、上記骨材粒子の0.5〜10.0倍であることが望ましく、上記骨材粒子の0.5〜5.0倍であることがより望ましく、上記焼成温度は、1000〜2300℃であることが望ましい。

上記骨材粒子は、平均粒径が異なる2種類以上の粒子からなるか、セラミック粒子と金属粒子又は半導体粒子からなることが望ましい。

[0016] 第六の本発明は、骨材粒子とその骨材粒子中に形成された空隙とからなる多孔体であって、

上記骨材粒子の少なくとも上記空隙に露出する表面に、上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在していることを特徴とする多孔体である。

第七の本発明は、骨材粒子とその骨材粒子中に形成された空隙とからなる多孔体であって、

上記骨材粒子の少なくとも上記空隙に露出する表面に、上記骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は上記骨材粒子と同種の元素からなる単体が局在化した状態で存在することを特徴とする多孔体である。

[0017] 第八の本発明は、骨材粒子と、上記骨材粒子中に形成された、長径が骨材粒子の長径よりも大きい空隙とからなる多孔体であって、

上記骨材粒子の少なくとも上記空隙に露出する表面に、上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在していることを特徴とする多孔体である。

第九の本発明は、骨材粒子と、上記骨材粒子中に形成された、長径が骨材粒子の長径よりも大きい空隙とからなる多孔体であって、

上記骨材粒子の少なくとも上記空隙に露出する表面に、上記骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は上記骨材粒子と同種の元素からなる単体が存在していることを特徴とする多孔体である。

[0018] 第六ー第九の本発明において、上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物、上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体、上記骨材粒子と同種の元素を含む化合物、又は、上記骨材粒子と同種の元素からなる単体は、触媒であることが望ましい。

[0019] 第十の本発明は、有機ポリマーと無機粒子とからなる多孔体用造孔材と骨材粒子とを含む成形体用原料を混合、成形した後、焼成することにより製造されたことを特徴とする多孔体である。

[0020] 第六ー第十の本発明において、上記多孔体の気孔率は、45ー85%であることが望ましく、50ー70%であることがより望ましく、骨材粒子は、炭化珪素粒子であり、無機化合物は、アルミナ、ムライト、シリカ、チタニア及びシリカアルミナよりなる群から選ばれる少なくとも1種であるか、又は、Al、Si、Ti又はBを含む化合物であることが望まし

い。

[0021] 第六～第十の本発明において、骨材粒子のネック部分に、上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在していることが望ましく、骨材粒子のネック部分に、液相から析出した上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在していることがより望ましく、骨材粒子のネック部分に、骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は同種の元素からなる単体が存在していることが望ましい。

[0022] 第十一の本発明は、骨材粒子とその骨材粒子中に形成された空隙とからなり、上記骨材粒子の少なくとも上記空隙に露出する表面に、上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在している多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体である。

第十二の本発明は、骨材粒子とその骨材粒子中に形成された空隙とからなり、上記骨材粒子の少なくとも上記空隙に露出する表面に、上記骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は同種の元素からなる単体が局在化した状態で存在する多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体である。

[0023] 第十三の本発明は、骨材粒子と、上記骨材粒子中に形成された、長径が骨材粒子の長径よりも大きい空隙とからなり、上記骨材粒子の少なくとも上記空隙に露出する表面に、上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在している多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体である。

第十四の本発明は、骨材粒子と、上記骨材粒子中に形成された、長径が骨材粒子の長径よりも大きい空隙とからなり、上記骨材粒子の少なくとも空隙に露出する表面に、上記骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は上記骨材粒子と同種の元素からなる単体が局在化した状態で存在する多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体である。

[0024] 上記第十一から第十四の本発明において、上記多孔体の気孔率は、45～85%であることが望ましく、50～70%であることがより望ましい。

また、上記骨材粒子は、炭化珪素粒子であり、無機化合物は、アルミナ、ムライト、シ

リカ、チタニア及びシリカアルミナよりなる群から選ばれる少なくとも1種であるか、又は、Al、Si、Ti又はBを含む化合物であることが望ましい。

また、骨材粒子のネック部分には、上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在していることが望ましく、骨材粒子のネック部分には、液相から析出した上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在していることがより望ましく、骨材粒子のネック部分には、上記骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は上記骨材粒子と同種の元素からなる単体が存在していることが望ましい。

また、上記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物、上記骨材粒子とは異なる元素からなる単体、上記骨材粒子と同種の元素を含む化合物、又は、上記骨材粒子と同種の元素からなる単体は、触媒であることが望ましい。

- [0025] 第十五の本発明は、有機ポリマーと無機粒子とからなる多孔体用造孔材と骨材粒子とを含む成形体用原料を混合、成形した後、焼成することにより製造された多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体である。

発明の効果

- [0026] 第一の本発明の多孔体用造孔材は、有機ポリマーと無機粒子とからなり、この無機粒子は多孔体用造孔材の補強材として機能することができるため、ポリマー粒子のみからなる多孔体用造孔材に比べて、高い機械的強度を有することとなる。

また、上記多孔体用造孔材を用いて、多孔体を製造する場合、多孔体用造孔材が成形時に押しつぶされることがなく、押し出し成形等の高圧力が付加される成形方法を用いて多孔体を製造する場合でも、上記多孔体用造孔材では、所望の造孔作用を得ることができる。

- [0027] また、上記多孔体用造孔材を用いて、高気孔率の多孔体を製造する場合、従来のポリマー粒子を用いる場合と比べて、多孔体用造孔材中に含まれる有機分の量は少なくなる。そのため、脱脂時等に有機成分が急激に燃焼することにより成形体に部分的に熱応力が加わり、成形体に発生するクラック等を防止することができる。従って、第一の本発明の多孔体用造孔材は、高気孔率の多孔体の製造に、特に好適に用いることができる。

- [0028] さらに、上記多孔体用造孔材に含まれる無機粒子がアルミナ粒子等であり、炭化珪素等からなる多孔体の製造に用いる場合には、上記多孔体用造孔材は、造孔作用とともに、焼結助剤としての機能も有することとなり、焼成温度を低下させることができるか、又は、焼結を進行させて機械的特性に優れた多孔体を製造することができる。
- [0029] 第二の本発明に係る多孔体用造孔剤の製造方法では、比較的簡単な方法で、本発明に係る多孔体用造孔剤を製造することができ、得られた多孔体用造孔剤は、上記のように、機械的特性に優れた多孔体を製造するための原料となる。
- 第三及び第四の本発明に係る多孔体用造孔剤の製造方法では、比較的簡単な方法で、有機マイクロバルーンの内部に無機粒子が含まれる多孔体用造孔剤を製造することができ、得られた多孔体用造孔剤は、上記のように、機械的特性に優れた多孔体を製造するための原料となる。
- [0030] 第五の本発明に係る多孔体の製造方法では、本発明の多孔体用造孔材を用いているため、所定の大きさの気孔を有するとともに、高気孔率の多孔体とした場合であっても、機械的強度に優れた多孔体を好適に製造することができる。
- 第六〜第十の本発明に係る多孔体は、径の大きな気孔が形成されており、さらに、骨材粒子の空隙(気孔)に露出する表面に、上記骨材粒子と異なる元素を含む無機化合物又は上記骨材粒子と異なる元素からなる単体、上記骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は同種の元素からなる単体が存在しているため、ハニカム構造体等に好適に用いることができる。この理由については、後に詳述する。
- [0031] 上記第十一から第十四の本発明に係るハニカム構造体は、本発明の多孔体からなるものであるため、気孔径がある程度コントロールされた気孔を有するハニカム構造体とすることができ、また、高気孔率であっても、クラック等が発生することがなく、強度が高く、信頼性に優れたハニカム構造体となる。

発明を実施するための最良の形態

- [0032] 本発明の多孔体用造孔材は、有機ポリマー粒子と無機粒子とからなることを特徴とする。
- 上記多孔体用造孔材は、有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体であるか、有機ポリマー粒子中に無機粒子が含まれていることが望ましい。

[0033] まず、本発明の多孔体用造孔剤が有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体である場合について説明する。

図1(a)～(f)、図2(a)～(f)及び図3(a)～(c)は、本発明の多孔体用造孔剤が有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体である場合の具体的な形態を示した断面図である。

[0034] 図1(a)に示した多孔体用造孔剤10aでは、複数の有機ポリマー粒子2と1個の無機粒子4が凝集して多孔質の凝集体を形成しており、(b)、(c)においても、同様の凝集体10b、10cが形成されているが、(b)、(c)の順に無機粒子4の数が次第に増加している。図1(a)、(b)、(c)に示す多孔体用造孔剤10a、10b、10cでは、内部に殆ど空洞(空隙)を有さない無機粒子4や有機ポリマー粒子2が使用されている。

[0035] 図1(d)、(e)、(f)に示す多孔体用造孔剤10d、10e、10fでは、内部に空洞が形成された無機粒子(以下、無機マイクロバルーンともいう)3が使用されており、(d)に示した多孔体用造孔剤10dでは、相対的に大きい無機マイクロバルーン3の周囲に相対的に小さな有機ポリマー粒子2が凝集した構造となっており、(e)に示した多孔体用造孔剤10eでは、(d)に示した構造のものが2組集まって凝集体を形成しており、(f)に示した多孔体用造孔剤10fでは、無機マイクロバルーン3の周囲の殆どが有機ポリマー粒子2により覆われている。これら有機ポリマー粒子2が無機マイクロバルーン3の周囲で完全に結合し、一つの粒子とみなせる態様となった場合には、下記する有機マイクロバルーン5となる。

本明細書において、無機粒子は、無機マイクロバルーンを含む概念であるが、無機マイクロバルーンと並列的に説明する場合には、内部に空洞が形成されていない無機粒子をいうものとする。

[0036] 図2(a)～(b)は、無機マイクロバルーン3を用いた多孔体用造孔剤20a、20bであり、(a)に示す多孔体用造孔剤20aでは、有機ポリマー粒子2の凝集体の周囲に無機マイクロバルーン3からなる無機粒子が付着しており、(b)に示す多孔体用造孔剤20bでは、無機マイクロバルーン3からなる凝集体の周囲に有機ポリマー粒子2が付着している。

[0037] 図2(c)～(f)は、内部に空洞を有する有機ポリマー粒子(以下、有機マイクロバルーン

ンともいう)5を用いた多孔体用造孔剤20c、20dであり、(c)に示す多孔体用造孔剤20cでは、有機マイクロバルーン5の周囲に無機粒子4が付着しており、(d)に示す多孔体用造孔剤20dでは、有機マイクロバルーン5の周囲の殆どが無機粒子4により被覆されている。

本明細書において、有機ポリマー粒子は、有機マイクロバルーンを含む概念であるが、有機マイクロバルーンと並列的に説明する場合には、内部に空洞が形成されていない有機ポリマー粒子をいうものとする。

[0038] 図2(e)に示す多孔体用造孔剤20eでは、無機粒子4の凝集体の周囲に有機マイクロバルーン5が付着しており、(f)に示す多孔体用造孔剤20dでは、有機マイクロバルーン5の凝集体の周囲に無機粒子4が付着している。

[0039] 図3(a)に示す多孔体用造孔剤30aは、相対的に大きい有機ポリマー粒子2と相対的に小さい無機粒子4とを組み合わせ形成されており、相対的に大きい有機ポリマー粒子2同士が付着した空間を埋めるように無機粒子4が配置されており、(b)に示す多孔体用造孔剤30bでは、有機ポリマー粒子2と無機粒子4とが付着して、なかに空洞を有する凝集体が形成されている。

[0040] また、図3(c)に示す多孔体用造孔剤30cでは、有機ポリマー粒子2と無機マイクロバルーン3と無機粒子4と有機マイクロバルーン5とが混在している。

図1〜3に説明したように、多孔体用造孔剤中の有機ポリマー粒子2及び／又は有機マイクロバルーン5と無機粒子4及び／又は無機マイクロバルーン3の割合は特に限定されるものでなく、製造する多孔体の要求特性に応じて変化させることができる。

[0041] このような多孔体用造孔剤10a〜10f、20a〜20f、30a〜30c(以下、10a〜30cとも記載する)を使用し、多孔体用造孔剤を含む成形体を脱脂、焼成することにより多孔体を製造すると、多孔体用造孔剤10a〜30cが存在していた部分に空隙(気孔)が形成される。

[0042] 従って、成形体中の多孔体用造孔剤10a〜30cの含有量を調節することにより、多孔体の気孔率を調節することができ、多孔体用造孔剤10a〜30cの大きさを調節することにより、気孔の大きさを調節することができる。

多孔体用造孔剤10a〜30cの大きさの下限值は、20 μ mが好ましい。また、多孔体

用造孔剤10a〜30cの大きさの上限値は、60 μ mが好ましく、40 μ mがより好ましい。

[0043] また、多孔体用造孔剤10a〜30c中に、無機粒子4や無機マイクロバルーン3を含有しているため、多孔体の空隙(気孔)の内部に無機粒子4や無機マイクロバルーン3や無機マイクロバルーン3によって生じる無機分や無機化合物が付着した多孔体を製造することができる。そして、無機粒子4や無機マイクロバルーン3の割合がある程度以上であると、無機粒子4や無機マイクロバルーン3が空隙に露出する壁面に付着するか、空隙の一部に所定形状の焼結体を形成し、多孔体(焼成体)を補強する補強体として機能するため、多孔体の機械的特性が改善される。

また、無機マイクロバルーン3を使用することにより、気孔率を高く維持したまま、多孔体の機械的特性を改善することができ、多孔体の熱容量を小さくすることができる。また、空隙を形成する際に有機分を減少させることができるので、多孔体製造時に発生熱量を小さくすることができる。

[0044] さらに、有機マイクロバルーン5を使用すると、成形体中に高含有率(体積割合)で多孔体用造孔材を配合した場合でも、有機分の絶対量が少ないため、焼成時(特に、有機分をなくす脱脂時)において、有機分の急激な分解・燃焼による局所的な熱ショックが発生しにくい。そのため、成形体(焼結体)にクラックが発生しにくくなると考えられる。

[0045] また、無機粒子4や無機マイクロバルーン3として焼結助剤を使用することができ、これにより多孔体用造孔材は、造孔作用のみならず、焼結助剤としての機能も有することとなり、焼成温度を低下させることができるか、又は、焼結を進行させて機械的特性に優れた多孔体を製造することができる。

[0046] さらに、多孔体用造孔剤10a〜30cは、機械的強度が高いため、成形時に、押出し成形、プレス成形等、所定の形状を維持するために圧力をかけなくてはならない場合でも、多孔体用造孔剤が破壊(又は大きな変形)しにくく、成形体中の造孔剤の形状を維持することができる。このように、強度が比較的高い多孔体用造孔剤10a〜30cを多量に添加しても、所定形状の成形体を作製することができ、その結果、所定形状の多孔体を製造することができるため、多孔体用造孔剤10a〜30cは、気孔率45

%以上の気孔率、特に50%以上の高気孔率の多孔体を製造するのに適しているといえる。

[0047] 次に、本発明の多孔体用造孔剤として、有機ポリマー粒子中に無機粒子が含まれているものを使用する場合について説明する。

図4(a)～(b)及び図5(a)～(c)は、本発明の多孔体用造孔剤として、有機ポリマー粒子中に無機粒子が含まれているものを使用した場合の具体的な形態を示した説明図である。

[0048] 図4(a)、(b)に示す多孔体用造孔剤40a、40bでは、有機マイクロバルーン5中に1個又は複数の無機粒子4が含有されている。また、図4(a)に示す多孔体用造孔剤40a及び図4(b)に示す多孔体用造孔剤40bのいずれも、内部の空洞が完全に無機粒子4で充填されておらず、有機マイクロバルーン5の内部には、空隙5aが残っている。

[0049] 一方、図5(a)～(b)に示す多孔体用造孔剤50a、50bでは、内部に空隙が残存しておらず、1個又は複数の無機粒子4が有機マイクロバルーン5の内部に形成された空洞を完全に充填しており、図5(c)に示す多孔体用造孔剤50cでは、有機マイクロバルーン5中に無機マイクロバルーン3が含まれ、無機マイクロバルーン3の外側にも空隙5aが残存している。

[0050] 図4、5に示すように、有機マイクロバルーン5中に含まれる無機粒子4や無機マイクロバルーン3の数は、特に限定されるものではなく、1個でもよく、2個以上であってもよい。有機マイクロバルーン5中には、無機粒子4以外に空隙が残存していてもよく、空隙が全く残存しないように、無機粒子4や無機マイクロバルーン3が充填されていてもよい。

[0051] このような多孔体用造孔剤40a、40b、50a、50b、50c(以下、40a～50cとも記載する)を使用し、多孔体用造孔剤を含む成形体を脱脂、焼成することにより多孔体を製造すると、多孔体用造孔剤40a～50cが存在していた部分に気孔(空隙)が形成される。

[0052] 従って、多孔体用造孔剤40a～50cの含有量を調節することにより、多孔体の気孔率を調節することができ、多孔体用造孔剤40a～50cの大きさを調節することにより、

気孔の大きさを調節することができる。

- [0053] 多孔体用造孔剤40a〜50cの粒径は特に限定されず、製造する多孔体の気孔径を考慮して適宜選択すればよいが、その下限値は、20 μ mが好ましく、60 μ mがより好ましい。
- [0054] また、多孔体用造孔剤40a〜50c中に、無機粒子4や無機マイクロバルーン3を含有しているため、気孔(空隙)の内部に無機粒子4や無機マイクロバルーン3が付着した多孔体を製造することができる。そして、無機粒子4や無機マイクロバルーン3の割合が多いと、無機粒子4や無機マイクロバルーン3が多孔体(焼成体)を補強する補強体として機能し、多孔体の機械的特性が改善される。
- 無機マイクロバルーン3を使用することにより、気孔率を高く維持したまま、多孔体の機械的特性を改善することができ、多孔体の熱容量を小さくすることができる。また、空隙を形成する際に有機分を減少させることができるので、多孔体製造時に発生熱量を小さくすることができる。
- [0055] 有機マイクロバルーン5を使用すると、高含有率(体積割合)で多孔体用造孔材を配合した場合でも、有機分の絶対量が少ないため、焼成時(特に、有機分をなくす脱脂時)において、有機分の急激な分解・燃焼による局所的な熱ショックが発生しにくい。そのため、成形体(焼結体)にクラックが発生しにくくなると考えられる。
- [0056] また、無機粒子4として焼結助剤を使用することができ、これにより上記多孔体用造孔材は、造孔作用のみならず、焼結助剤としての機能も有することとなり、焼成温度を低下させることができるか、又は、焼結を進行させて機械的特性に優れた多孔体を製造することができる。
- [0057] さらに、多孔体用造孔剤40a〜50cは、機械的強度が高いため、成形時に、押出し成形、プレス成形等、所定の形状を維持するために圧力をかけなくてはならない場合でも、多孔体用造孔剤が破壊(又は大きな変形)しにくく、成形体中の造孔剤の形状を維持することができる。このように、強度が比較的高い多孔体用造孔剤40a〜50cを多量に添加しても、所定形状の成形体を作製することができ、その結果、所定形状の多孔体を製造することができるため、多孔体用造孔剤40a〜50cは、気孔率45%以上の気孔率、特に50%以上の高気孔率の多孔体を製造するのに適していると

いえる。

[0058] 図5(a)、(b)に示した多孔体用造孔剤は、有機マイクロバルーン5の内部に空隙が存在せず、有機マイクロバルーン5と無機粒子4が密着しているため、多孔体用造孔剤の強度が向上する。また、有機分の急激な分解・燃焼による局所的な熱ショックを防止することができる。

[0059] 無機マイクロバルーン3としては、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)、ムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。なお、上記バルーンとは、所謂、バブルや中空球を含む概念であり、内部に気孔を有する中空状の粒子をいう。

このような無機マイクロバルーン3は、内部に空洞が形成されているため、単独でも造孔剤として用いられるが、この無機マイクロバルーン3を用いることにより、有機ポリマー粒子の量を減少させることができる。また、多孔体用造孔剤中に無機マイクロバルーンを添加することにより、無機粒子の配合量を調整することができる。

[0060] 以下においては、図1〜3に示したような有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体からなる多孔体用造孔剤10a〜30c、及び、図4、5に示したような有機ポリマー粒子中に無機粒子が含まれている多孔体用造孔剤40a〜50cの両方に共通する構成(特性)について説明する。

[0061] 上述した図1〜図5に示したような多孔体用造孔剤10a〜50cにおいて、無機粒子4としては、例えば、セラミックからなる粒子が挙げられ、セラミックからなる粒子としては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン、炭化硼素(B₄C)等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト、シリカ等の酸化物セラミック等からなる粒子を挙げることができる。無機粒子4としては、そのほかに、Si、Fe、Al等の金属、酸化鉄のような金属化合物からなる粒子等を挙げることができる。

これらのなかでは、製造時の防爆性から、セラミックからなる粒子が好ましく、酸化物セラミックからなる粒子が特に好ましい。

[0062] 有機ポリマー粒子2としては、例えば、親水性モノマー、多官能性モノマー及びその他のモノマーを含む混合モノマー組成物の重合体等を挙げることができる。

上記親水モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルピリジン、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、イタコン酸、フマル酸、ジメチルアミノメチルメタクリレート等が挙げられ、好ましくは、メチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等を挙げることができる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0063] 上記多官能性モノマーとしては、例えば、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

上記ジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

上記トリ(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールトリ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

[0064] また、上記多官能性モノマーとしては、例えば、ペンタエリストールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルサクシネート、トリアリルイソシアヌレート等のジもしくはトリアリル化合物、ジビニルベンゼン、ブタジエン等のジビニル化合物などを挙げることできる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0065] 上記その他のモノマーとしては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、クミルメタクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ミスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート; スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルス

チレン、p-クロロスチレン等の芳香族ビニルモノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー；エチレン、プロピレン、ブタジエン等を挙げることができる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0066] 有機マイクロバルーン5としては、有機ポリマー粒子2と同様の材料からなるものを挙げることができる。

[0067] また、上記粒径は、多孔体の骨材粒子の0.5〜10.0倍であることが望ましくは、0.5〜5.0倍であることがより望ましい。多孔体の造孔効果が得られ、多孔体の強度が高くなるからである。

多孔体用造孔剤10a〜50cは、球状であることが望ましい。成形体を製造する際に、分散しやすく、多孔体を排気ガス浄化用のフィルタとして用いた場合、圧力損失を低く抑えることができるからである。

[0068] 多孔体用造孔材10a〜50cの気孔率(全体の体積に対する内部の空洞の割合)は、望ましい下限が10体積%であり、望ましい上限が70体積%である。

上記範囲の気孔率とすることにより、多孔体用造孔材40a〜50cの機械強度を確保しつつ、焼成時(脱脂時)の熱ショックを低減することができる。

上記気孔率のより望ましい下限は20体積%であり、より望ましい上限は60体積%である。

[0069] なお、多孔体用造孔材10a〜50cの気孔率は、造孔材の有機ポリマーと無機粒子を、ガスクロマトグラフィーや、蛍光X線分析等で、それぞれの構成成分を確定させたのち、比重びん等を用いて、密度を計算する。そして、有機分を燃焼除去させて、その減少重量を有機分であるとして、有機ポリマーの体積を算出し、残りが無機粒子の重量であるとして、それぞれの体積より気孔率を算出することができる。

[0070] また、多孔体用造孔材10a〜50cにおいて、無機粒子4に対する有機マイクロバルーン5の体積比(有機マイクロバルーン/無機粒子)は、望ましい下限が0.1であり、望ましい上限が250であり、より望ましい上限が10である。

このような体積比とすることにより、造孔性能を低下させることなく、焼成時(脱脂時)の熱ショックを低減することができるからである。

[0071] 次に、多孔体用造孔剤の製造方法について説明する。

まず、有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体からなる多孔体用造孔剤の製造方法について説明する。

有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体からなる多孔体用造孔剤を製造する際には、有機ポリマー粒子(及び/又は有機マイクロバルーン)と無機粒子(及び/又は無機マイクロバルーン)とを溶媒中で混合した後、溶媒を除去することにより、有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体を得る。

[0072] 図6は、有機マイクロバルーンの製造工程を示す工程図であり、図7(a)～(c)は、上記有機マイクロバルーンの製造工程を示す断面図である。

図6に示すように、有機マイクロバルーン5は、モノマー溶液の調製工程(ステップS1)、及び、有機マイクロバルーンの形成工程(ステップS2)を経ることにより得られる。

[0073] 具体的には、例えば、図7(a)に示すように、上述した親水性モノマー、多官能性モノマー及びその他のモノマーからなる混合モノマー11に、非重合性有機溶剤12を混合し、非重合性有機溶剤12中に混合モノマー11を懸濁させる(ステップS1)。その後、図7(b)に示すように、モノマー成分を重合し、非重合性有機溶剤5を内包する有機マイクロバルーン5を得る(ステップS2)。

[0074] この後、図7(c)に示すように、この有機マイクロバルーン5中の非重合性有機溶剤12を除去して非重合性有機溶剤12を含まない有機マイクロバルーン5を得てもよく、図7(b)で得たものをそのまま多孔体用造孔剤用の原料として使用してもよい。混合モノマーを重合する方法としては特に限定されないが、粒子径の制御が容易で、かつ、有効な空隙を内包する粒子を製造しやすい点から、懸濁重合法を用いることが望ましい。

また、市販の有機マイクロバルーンをそのまま用いてもよい。

一方、無機マイクロバルーン3としては、上述した種類の化合物からなる市販品を用いることができる。

[0075] 図8は、多孔体用造孔剤の製造工程を示す工程図であり、図9(a)～(c)は、上記多孔体用造孔剤の製造工程を示す断面図である。

図8に示すように、多孔体用造孔剤10a～30cは、混合スラリーの調製工程(ステップ

S11)、濾過工程(ステップS12)及び脱気工程(ステップS13)を経ることにより得られる。

[0076] まず、例えば、図9(a)に示すように、溶媒を含む有機マイクロバルーン5のスラリーと所定濃度の無機粒子4を含有するスラリーを混合し、溶媒18中に有機マイクロバルーン5と無機粒子4とを含む混合スラリーを調製する(ステップS11)。

[0077] 次に、図9(b)に示すように、濾過等を行って、有機マイクロバルーン5と無機粒子4の混合物を得(ステップS12)、直ちに脱気することにより、凝集力を高めて多孔体用造孔剤とする(ステップS13)。

上記した工程では、有機マイクロバルーン5と無機粒子4の凝集体からなる多孔体用造孔剤を得ているが、有機マイクロバルーン5の代わりに有機ポリマー粒子2を用いてもよく、有機マイクロバルーン5と有機ポリマー粒子2とを所定の割合で混合したものを用いてもよい。また、無機粒子4の代わりに無機マイクロバルーン3を用いてもよく、無機粒子4と無機マイクロバルーン3とを所定の割合で混合したものを用いてもよい。

[0078] 多孔体用造孔剤の粒径の大きさは、スラリー濃度、各原料粒子の大きさや種類、溶媒の種類、濾過時の温度等を変化させることにより調整することができる。また、上述した工程を繰り返すことによっても、粒径を変えることができる。

さらに、上述した工程を繰り返す際に、無機粒子4の粒径を変化させることにより、多孔体用造孔剤中の気孔率を変化させることができる。

[0079] 無機粒子4を多孔体用造孔剤中に含有させる場合、アルミナゾルやシリカゾル等の極めて小さな無機粒子を含有するゾルを用いてもよい。なお、無機粒子の含有率を高く調整する場合には、得られた多孔体用造孔剤をアルミナゾルやシリカゾル等の溶液に投入して、濾過、脱気、乾燥を行なう工程を複数回繰り返せばよい。

[0080] 図2(c)、(d)に示したような相対的に大きな無機マイクロバルーン3の周囲に相対的に小さな有機ポリマー粒子2が多数付着した多孔体用造孔剤20c、20dや、相対的に大きな無機粒子4の周囲に多数の小さな有機ポリマー粒子2が付着した多孔体用造孔剤を製造する際には、無機マイクロバルーン3(無機粒子4)にポリマーを溶剤に溶かしたものを塗布したり、吹き付け、得られたものを溶液に含浸した後に、化学的

処理(例えば、酸処理)を行なったり、得られたものを物理的処理(例えば、研削、粉碎処理)することにより製造することができる。

[0081] また、図2(d)～(f)に示すような相対的に大きな有機マイクロバルーン5の周囲に相対的に小さな無機粒子4が多数付着した多孔体用造孔剤10d、10e、10fや、相対的に大きな有機ポリマー粒子2の周囲に多数の小さな無機粒子4が付着した多孔体用造孔剤を製造する際には、有機マイクロバルーン5(有機ポリマー粒子2)にアルミナゾルのような無機粒子を含む溶液を塗布したり、吹き付け、得られたものを溶液に含浸した後に、化学的処理(例えば、酸処理)を行なったり、得られたものを物理的処理(例えば、研削、粉碎処理)することにより製造することができる。

[0082] なお、上述の方法を複数回繰り返したり、組み合わせて行うことで、スラリー中の無機粒子や有機ポリマー粒子の粒度等を変更させなくても、表面の無機粒子と内部の無機粒子の状態(粒度、密度割合等)を変更させることが可能になる。勿論、スラリー中の無機粒子や有機ポリマー粒子の粒度を変更させて、上記工程を複数回繰り返したり、上述した方法を種々組み合わせておこなうことにより、表面の無機粒子や内部の無機粒子の状態(粒度、密度割合等)を変更させることができる。

[0083] また、無機粒子4を造粒するために粉碎処理してもかまわない。

また、上記無機粒子4を化学的処理(例えば、酸処理)、物理的処理(例えば、研削処理)することにより無機粒子1個あたりの重量を減少させることができ、有機成分と無機成分との比率を調整することができ、これにより、造孔材の強度を変更させることが可能になる。

[0084] 次に、有機ポリマー粒子中に無機粒子が含まれている多孔体用造孔材の製造方法について説明する。

有機ポリマー粒子中に無機粒子が含まれている多孔体用造孔材を得るためには、有機マイクロバルーンを用いて、そのなかに無機粒子を入れる場合と、無機粒子を有機ポリマーでコーディングする場合とがある。

[0085] まず、有機マイクロバルーンを用いる場合について説明する。

図10は、多孔体用造孔剤の製造工程を示す工程図であり、図11(a)～(c)は、上記多孔体用造孔剤の製造工程を示す断面図である。

有機マイクロバルーン5は、上述したステップS1〜S2の工程を経ることにより、製造される。この場合、有機マイクロバルーン中の溶媒を除去しておくことが望ましい。

この方法では、有機マイクロバルーン5と無機粒子4とを溶媒中で混合し(ステップS21)、脱気を行なって有機マイクロバルーン5中に無機粒子4を注入し(ステップS22)、溶媒を除去する(ステップS23)ことにより、有機マイクロバルーン5中に無機粒子4を含む多孔体用造孔剤を得る。

[0086] 具体的には、例えば、図11(a)に示すように、有機マイクロバルーン5を、所定濃度の無機粒子4を含有するスラリー41中に投入して混合する混合工程(ステップS21)、図11(b)に示すように、脱気下で、無機粒子4を中空ポリマー粒子2に注入、移転させる注入工程(ステップS22)、図11(c)に示すように、溶媒の除去と乾燥とを行う乾燥工程(ステップS23)を経ることにより多孔体用造孔材40bを製造することができる。

[0087] 無機粒子4として、無機マイクロバルーン3を使用することにより、図5(c)に示すような有機マイクロバルーン5の空洞中に無機マイクロバルーン3が収容された多孔体用造孔剤50cを得ることができる。

[0088] ここで、無機粒子4に代えて、アルミナゾルやシリカゾル等の極めて小さな無機粒子(成分)を含有するゾルを用いてもよい。なお、無機粒子の含有率を高く調整する場合には、有機マイクロバルーン5を無機粒子を含むスラリー中に投入し、無機粒子4の有機マイクロバルーン5中への移動、乾燥を行う工程を複数回繰り返せばよい。

[0089] 無機粒子を有機ポリマーでコーティングする場合には、上述した有機マイクロバルーン5の製造時に、上記混合モノマー中に、予めアルミナやシリカ等の無機粒子を混合しておき、その後、従来公知のカプセル化の手法を用いて混合モノマーを重合させることによって、無機粒子4が有機ポリマー粒子2(有機ポリマー)により被覆された多孔体用造孔材を製造することができる。

[0090] 図1(f)に示すような多孔体用造孔剤10fを製造する際にとった方法、すなわち、無機マイクロバルーン3(無機粒子4)にポリマーを溶剤に溶かしたものを塗布したり、吹き付け、得られたものを溶液に含浸した後に化学的処理(例えば、酸処理)を行ったり、得られたものを物理的処理(例えば、研削、粉碎処理)する方法をとることによ

ても、無機粒子4が有機ポリマー粒子2(有機ポリマー)により被覆された多孔体用造孔材を製造することができる。

[0091] なお、上述の方法を複数回繰り返したり、組み合わせて行うことで、スラリー中の無機粒子や有機ポリマー粒子の粒度等を変更させなくても、表面の無機粒子と内部の無機粒子の状態(粒度、密度割合等)を変更させることが可能になる。勿論、スラリー中の無機粒子や有機ポリマー粒子の粒度を変更させて、上記工程を複数回繰り返したり、上述した方法を種々組み合わせておこなうことにより、表面の無機粒子や内部の無機粒子の状態(粒度、密度割合等)を変更させることができる。

[0092] また、無機粒子4を造粒するために粉碎処理してもかまわない。

また、上記無機粒子4を化学的処理(例えば、酸処理)、物理的処理(例えば、研削処理)することにより無機粒子1個あたりの重量を減少させることができ、有機成分と無機成分との比率を調整することができ、これにより、造孔材の強度を変更させることが可能になる。

[0093] 次に、上述した多孔体用造孔剤を用いた多孔体の製造方法について説明する。

図12は、多孔体の製造工程を示す工程図であり、図13(a)～(d)は、上記多孔体の製造工程を示す断面図である。

基本的には、図1～5において示したどの多孔体用造孔剤を用いても、ほぼ同様の工程を経て多孔体が製造されるため、以下では、図4(b)に示した多孔体用造孔剤40b(有機マイクロバルーン5の内部に複数の無機粒子4が含有されたもの)を用いた場合について説明する。

[0094] 図12に示すように、多孔体の製造においては、骨材粒子と造孔材(有機ポリマー粒子と無機粒子からなる)を混合する混合工程(ステップS31)、成形体7を作製する成形体作製工程(ステップS32)、成形体7の脱脂・焼成を行なうことにより有機ポリマー粒子を熱分解させる加熱工程(ステップS33)、焼成を続けて焼結反応を起こさせるとともに、無機粒子と骨材粒子との反応を促進させる焼結工程(ステップS34)により多孔体130を得ることができる。

[0095] 無機粒子として焼結助剤を使用した場合には、多孔体の破壊強度を保ちつつ、焼結温度を低下させることができる。以下は推論ではあるが、多孔体用造孔剤40bを構成

する有機ポリマー粒子2が熱分解してガス化し、このガスが放出されて空隙が生じるとともに、低温での焼結を助ける焼成助剤として機能を持つ無機成分によって、骨材粒子同士の焼結反応が促進され、高気孔率でありながら、高い機械的強度を有する多孔体を得ることができ、また、低温での焼結が可能になると考えられる。

[0096] また、本発明の製造方法では、例えば、骨材粒子として炭化珪素粒子を用い、多孔体用造孔材としてアルミナを含む多孔体用造孔材を用いることが望ましい。この場合、後の焼成工程において、多孔体用造孔材に含まれるアルミナが焼結助剤として機能することとなり、焼成温度を低下させることができるか、又は、焼結を進行させて機械的特性に優れた多孔体を製造することができる。

[0097] 具体的には、まず、図13(a)に示したように、多孔体用造孔材40bと骨材粒子6とを混合する。

骨材粒子6としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン、炭化硼素(B_4C)等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト、シリカ等の酸化物セラミック等を挙げることができる。

なお、上述したセラミックに金属ケイ素を配合したケイ素含有セラミック、ケイ素やケイ酸塩化合物で結合されたセラミックも用いることができ、例えば、炭化ケイ素に金属ケイ素等を配合したものも好適に使用される。また、骨材粒子6として、アルミニウム、鉄、金属ケイ素等の金属を用いてもよく、上記セラミックと上記金属等を組み合わせて用いてもよい。さらに、骨材粒子6として、ケイ素等の半導体を用いてもよく、上記半導体と上記セラミックとを組み合わせて用いてもよい。

[0098] 骨材粒子6の粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、 $5.0\sim 50\mu m$ 程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、 $0.1\sim 3.0\mu m$ 程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせたものが望ましい。

[0099] 多孔体用造孔剤の粒径は、骨材粒子6の粒径の0.5～10倍であることが望ましく、0.5～5.0倍であることがより望ましい。

排気ガス浄化用フィルタとして使用した場合に、圧力損失が小さい等、フィルタとして

の性能に優れた多孔体を製造することができるからである。

- [0100] 具体的には、多孔体用造孔材40b及び骨材粒子6に、必要に応じて、バインダー及び分散媒液等を加えたものをアトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練する。

上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。

- [0101] ここで、多孔体用造孔材40bの配合量は特に限定されず、製造する多孔体10の気孔率等に応じて適宜選択すればよいが、通常、骨材粒子100重量部に対して、10〜200重量部程度が望ましい。特に、骨材粒子100重量部に対して、多孔体用造孔材40bの有機ポリマー成分が、5〜50重量部になるように配合することが望ましい。また、上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1〜10重量部程度が望ましい。

また、上記分散媒液は、上記混合物の粘度が一定範囲内となるように適量配合すればよい。

- [0102] また、多孔体用造孔材40bと骨材粒子6とを混合する際には、必要に応じて、成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

また、上記工程においては、必要に応じて、上述した無機バルーンや有機ポリマーのみからなる造孔材を添加してもよい。

- [0103] 次に、図13(b)に示すように、上記混合物を成形して多孔体用造孔材1と骨格粒子6からなる成形体7を製造する。上記混合物の成形は、押し出し成形等により行うことができる。

さらに、図13(c)に示すように、加熱することにより、有機ポリマー粒子2を熱分解せしめてガス8とし、有機ポリマー粒子2を消失させることにより、気孔(空隙)9を形成する

ことができる。

[0104] 加熱処理は、例えば、乾燥工程、脱脂工程及び焼成工程に分けて行うことができる。上記乾燥工程は、例えば、成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて行うことができる。

また、脱脂工程及び焼成工程の条件は、従来の多孔体を製造する際に用いられている条件を適用することができる。

[0105] 具体的には、脱脂工程は、例えば、酸素含有雰囲気下、300〜650℃程度に加熱する条件で行えばよい。

また、焼成工程は、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、1000〜2300℃程度に加熱する条件で行えばよい。

多孔体用造孔材40b中に含まれる無機粒子4に焼結助剤として機能するものが含まれている場合には、図13(d)に示すように、気孔(空隙)9の内壁表面に、無機粒子4や、無機粒子4と骨材粒子6が反応した生成物(無機化合物)400が生成する。

[0106] 無機粒子等が焼結助剤の場合には、骨材粒子を単独焼結させる場合に比べて焼結温度を低下させることができる。また、焼結を進行させて機械的特性に優れた多孔体140を製造することができる。例えば、骨材として炭化珪素粉末を使用した場合に、無機粒子がアルミナであれば、焼成温度(通常、2200℃程度)を100〜300℃程度低下させることができる。

[0107] 上記した方法により多孔体を製造するが、上述した種々の多孔体用造孔剤を用いることにより、種々の効果を有する多孔体を製造することができる。以下、他の実施形態について、順次、説明していくこととする。

[0108] 図14(a)、(b)は、多孔体の別の実施形態を示す説明図である。

図14(a)に示す多孔体140aは、骨材粒子6とその骨材粒子6中に形成された空隙9とからなる多孔体140aであり、骨材粒子6の少なくとも空隙9に露出する表面(内壁)に、骨材粒子6とは異なる元素を含む無機化合物(又は単体)410が付着している。骨材粒子6とは異なる元素を含む無機化合物(又は単体)410が、骨材粒子6を強固に結合せしめている場合、空隙9が大きくなっても、多孔体140aの破壊強度を高く維持することができる。以下、無機化合物又は単体を、単に無機化合物ともいう。

無機化合物410は、多孔体用造孔剤中に含有されていた無機粒子4であってもよく、無機粒子4と骨材粒子6とが反応することにより形成されたものであってもよく、加熱等により無機粒子4が変化して形成されたものであってもよい。

- [0109] 図14(b)に示す多孔体140bは、骨材粒子6と、骨材粒子6中に形成された、長径Lが骨材粒子の長径lよりも大きい空隙9とからなる多孔体140bであり、骨材粒子6の少なくとも空隙9に露出する表面に、骨材粒子6とは異なる元素を含む無機化合物410が付着しており、この無機化合物410は、骨材粒子6を強固に結合せしめている。
- [0110] すなわち、この多孔体140bには、本来、骨材粒子6により構成され得る空隙よりも大きな空隙9(気孔)が形成されていることとなり、例えば、フィルタとして使用した場合に、気体、液体のような流体を流れやすくするので、低い圧損になる。また、長期に使用するとき、フィルタの壁表面のみでなく、壁内部にまで、ろ過させることができるので、圧力損失を下げることができる。
- [0111] また、そのような大きな空隙9が存在していても、骨材粒子6とは異なる元素を含む無機化合物410が、骨材粒子6を強固に結合せしめているため、多孔体140bの破壊強度を高く維持することができる。
- [0112] 図15(a)、(b)は、多孔体のさらに別の実施形態を示す説明図である。
- 図15(a)に示す多孔体150aは、骨材粒子6とその骨材粒子6中に形成された空隙9とからなる多孔体であり、骨材粒子6の少なくとも空隙9に露出する表面(内壁)に、骨材粒子6と同種の元素を含む化合物又は同種の元素からなる単体420(以下、同種元素含有化合物等ともいう)が局在化している。
- 同種元素含有化合物等420が局在化しているとは、例えば、骨材粒子6として炭化珪素を採用した場合は、 SiO_2 、Si(シリコン)が局在化して存在していることをいう。すなわち、骨材粒子6が1種若しくは2種以上の化合物又は単体である場合には、上記化合物を構成する元素の少なくとも1つを含む化合物又は単体が局在化していることをいう。
- この場合、同種元素含有化合物等420が骨材粒子を強固に結合せしめている場合、空隙9が大きくなっても、多孔体150aの破壊強度を高く維持することができる。
- [0113] 図15(b)に示す多孔体150bは、骨材粒子6と、骨材粒子6中に形成された、長径L

が骨材粒子6の長径lよりも大きい空隙9とからなる多孔体150bであり、骨材粒子6の少なくとも空隙9に露出する表面に、同種元素含有化合物等420が局在化している。すなわち、この多孔体150bでは、本来、骨材粒子6により構成され得る空隙よりも大きな空隙9(気孔)が形成されているため、フィルタ用途に用いた場合に、気体、液体のような流体を流れやすくするので、低い圧損になる。また、長期に使用するとき、フィルタの壁表面のみでなく、壁内部にまで、ろ過させることができるので、圧損を下げることができる。

また、そのような大きな空隙9が存在していても、同種元素含有化合物等420が骨材粒子を強固に結合せしめている場合、多孔体150bの破壊強度を高く維持することができる。

[0114] 図16(a)～(c)は、多孔体のさらに別の実施形態を示す説明図である。

図16(a)に示す多孔体160aでは、骨材粒子6(6a、6b)の少なくとも空隙9に露出する表面(内壁)に、骨材粒子6とは異なる元素を含む無機化合物410が存在している。

骨材粒子6は、一の骨材粒子6aが他の骨材粒子6bにより結合されており、また、骨材粒子6とは異なる元素を含む無機化合物410が、骨材粒子を強固に結合せしめているため、空隙9が大きくなっても、多孔体160aの破壊強度、靱性値を高くすることができ、耐熱衝撃性を改善することができる。

なお、図16(c)に示すように、無機化合物410が骨材粒子6b中に含まれていてもよい。

一の骨材粒子6aを結合する骨材粒子6bとしては、金属、半導体が望ましい。金属としては、例えば、アルミニウム、鉄、シリコン等を挙げることができ、半導体としては、例えば、シリコン等を挙げることができる。

[0115] 図16(b)に示す多孔体160bでは、骨材粒子6の少なくとも空隙9に露出する表面(内壁)に、骨材粒子6とは異なる元素を含む無機化合物410が存在している。空隙9の内壁には、触媒(触媒担体)430がコーティングされている。

[0116] 本発明の多孔体の気孔率は、45～85%が望ましく、50～85%がより望ましい。

本発明の多孔体の気孔率が45～85%であるので、多孔体を製造する際に形状を保

つことができ、強度低下を起こすことなく、多孔体を製造することができる。また、上記多孔体をフィルタ用途に適用した場合に、初期の圧力損失を低く保つことができ、ろ過物の堆積に伴う圧力損失の増大を抑制することができる。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

[0117] また、骨材粒子6中に形成された、長径Lが骨材粒子6の長径lよりも大きい空隙9とからなる多孔体では、空隙の長径は、骨材粒子の長径lの100〜150%が望ましい。

なお、この多孔体を構成する空隙9は、長径Lが骨材粒子の長径lと同一か又は骨材粒子の長径lよりも大きいもののみが存在しているという意味ではなく、長径Lが骨材粒子の長径lよりも小さいものが混在していてもよい。長径Lが骨材粒子の長径lよりも小さいものが混在する場合であっても、フィルタとして用いた場合に、ろ過物の堆積容量を増やすことができるという目的は達成することができるからである。

[0118] 骨材粒子の長径lや、空隙の長径Lは、例えば、多孔体を倍率350倍程度のSEMで任意の10箇所を観察し、その平均値から算出することができる。

また、多孔体の平均気孔径は、5〜100 μm であることが望ましい。平均気孔径が5 μm 未満であると、圧力損失が高くなることがある。また、多孔体の平均気孔径が100 μm を超えると、気孔径が大きくなりすぎ、排気ガス浄化装置用のフィルタとして用いた場合に、パーティキュレートを完全に捕捉することができない場合がある。

[0119] 上述した骨材粒子6の少なくとも空隙9に露出する表面(内壁)に存在する無機化合物(単体)410としては、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、ムライト、シリカ等の酸化物セラミック、Si、Fe、Al等の金属、酸化鉄のような金属化合物が挙げられる。

[0120] 骨材粒子6が、炭化珪素粒子から構成される場合、無機化合物410は、酸化物セラミック、例えば、アルミナ、ムライト、シリカ、チタニア及びシリカーアルミナのうちの少なくとも1種であることが望ましく、Al、Si、Ti又はBを含む化合物であることが望ましい。Al、Si、Ti又はBを含む化合物としては、上述した窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒

化ホウ素、窒化チタン等が挙げられる。

触媒430を担持させやすくなると考えられるからである。この理由は、上記化合物が空隙9の内側に付着していると、酸化物セラミックの表層にOH基等の極性を持つ官能基を有することになるので、多孔体に触媒を付与する際に、酸化物触媒(ペロブスカイト型)、触媒担体(アルミナ、チタニア、ジルコニア等の高比表面積のコート層)や触媒を担持させやすく、また、一旦担持された触媒は、剥離しにくくなるからではないかと推察される。

また、これらの無機化合物自体が触媒であってもよい。

- [0121] また、無機化合物410が酸化物セラミックである場合、上記多孔体の腐食を防止させることができると考えられる。これも推測であるが、例えば、無機化合物410が酸化物セラミックである場合には、例えば、上記多孔体を排気ガス浄化用フィルタとして使用する場合に、排気ガス中に含まれる硫黄、アルカリ金属、アルカリ土類金属等と酸化物セラミックが優先的に反応し、排気ガス中の硫黄等と多孔体を構成する骨材粒子が反応することを競争的に阻害することができ、多孔体が腐食されることを防止することができると考えられる。

- [0122] 本発明の多孔体では、図17に示すように、骨材粒子6のネック部600に無機化合物410や同種元素含有化合物等420が存在していることが望ましい。図17(b)は、その具体的な形状を示す操作電子顕微鏡(SEM)写真である。このネック部600に、無機化合物410や同種元素含有化合物等420が存在していると、結合部(ネック部)を太くなるので、骨材粒子6間の接合力が増加して、多孔体の強度を向上させることができるからである。

なお、無機化合物410は、液相から再析出した結晶化合物(単体)であることが望ましい。液相を経由するため、表面張力により一旦ネック部に融液が集まり、その後再析出が進行するため、ネック部に無機化合物(単体)410を形成しやすい。

- [0123] 骨材粒子6のネック部600とは、骨材粒子の空隙に露出する表面の一部であって、骨材粒子同士が接する界面の外周近傍の領域をいう。

骨材粒子6として炭化珪素を用い、多孔体用造孔剤の空隙部分に付着する無機化合物410としてアルミナやアルミニウムを用いた場合、アルミナは炭化珪素のネック部

に液相から再析出するか、あるいは、複合体となる。

[0124] 次に、本発明のハニカム構造体について説明する。

本発明のハニカム構造体は、上述した本発明の多孔体からなることを特徴とする。

図18は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、図19(a)は、本発明のハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材(多孔体)の一例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

[0125] 図18に示したように、ハニカム構造体10は、多孔質セラミック部材20がシール剤層14を介して複数個結束されてセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲に外周シール材層13が形成されている。また、この多孔質セラミック部材20は、図2に示したように、長手方向に多数の貫通孔21が並設され、貫通孔21同士を隔てる隔壁23がフィルタとして機能するようになっている。

[0126] 即ち、多孔質セラミック部材20に形成された貫通孔21は、図19(b)に示したように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材22により目封じされ、一の貫通孔21に流入した排気ガスは、必ず貫通孔21を隔てる隔壁23を通過した後、他の貫通孔21から流出されるようになっている。

[0127] また、シール材層13は、ハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で設けられているものである。

ここで、多孔質セラミック部材20は、上述した図13～16に示した多孔体130、140a、140b、150a、150b、160a、160b、160c(以下、多孔体130～160cと記す)からなるものである。

[0128] 図20は、多孔質セラミック部材20の隔壁23の拡大断面図である。隔壁は、基本的に、先に説明した多孔体130～160cからなる。

隔壁23は、骨材粒子6とその粒子6により構成される空隙9、及び、空隙9の内壁に存在する無機化合物410により構成されている。パーティキュレート25は壁の表面のみでなく、壁の内部にある空隙9の内部にトラップされる。本発明のハニカム構造体では、隔壁23(多孔体)中に形成される空隙9を、強度低下を招くことなく、大きくすることができる。

[0129] このような構成のハニカム構造体10が内燃機関の排気通路に設置され、内燃機関より排出された排気ガス中のパティキュレートは、このハニカム構造体10を通過する際に隔壁23により捕捉され、排気ガスが浄化される。

このようなハニカム構造体10は、極めて耐熱性に優れ、再生処理等も容易であるため、種々の大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用されている。

[0130] シール剤層14を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及びシール材層用無機粒子からなるもの等を挙げることができる。

[0131] 上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

[0132] 上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

[0133] 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

[0134] 上記シール材層用無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記シール材層用無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

[0135] また、シール剤層14には発泡材が含まれていてもよい。シール剤層14の気孔率を変化させることができるため、シール剤層14の熱膨張率を調整することができるからである。

上記発泡材としては使用時の加熱により分解されるものであれば特に限定されず、例えば、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アミル、酢酸ブチル及びジアゾアミノベンゼン等発泡材として公知のものを挙げることができる。

- [0136] さらに、シール剤層14には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂や、無機物や有機物等のバルーン等が含まれていてもよい。シール剤層14の気孔率を制御することができ、シール剤層14の熱膨張率を調整することができるからである。
- [0137] 上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等を挙げることができ、上記熱硬化性樹脂としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等を挙げることができる。
- [0138] これらの樹脂の形状としては特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、立方体状、不定形塊状、柱状及び板状等任意の形状を挙げることができる。
また、上記樹脂が球形である場合、その平均粒径は30〜300 μm であることが望ましい。
- [0139] 上記バルーンとは、所謂、バブルや中空球を含む概念であり、上記有機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、アクリルバルーン、ポリエステルバルーン等を挙げることができ、上記無機物バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)及びムライトバルーン等を挙げることができる。
これらバルーンの形状、及び、平均粒径等は、上述した樹脂と同様であることが望ましい。
- [0140] 図18に示すハニカム構造体10では、セラミックブロック15の形状は円柱状であるが、本発明のハニカム構造体においては、セラミックブロックの形状は円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状のものを挙げることができる。
- [0141] また、セラミックブロック15の外周に形成された外周シール材層13としては特に限定されず、例えば、上述したシール剤層14と同様の材料を挙げることができる。
また、本発明のハニカム構造体の気孔中には、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒が担持されていてもよい。
- [0142] 図21は、触媒(触媒担体)420を付与した隔壁23の拡大断面図である。

隔壁23は、骨材粒子6とその粒子6により構成される空隙9、及び、空隙9の内壁に存在する無機化合物410及び触媒430により構成されている。パーティキュレート25は、隔壁23の表面のほかに、隔壁23内部の空隙9の内部にトラップされる。

無機化合物410と触媒430は結合されており、触媒の剥離脱落を防止することができる。

[0143] このような触媒(触媒担体)420が担持されていることで、本発明のハニカム構造体10は、排気ガス中のパーティキュレートを捕集するフィルタとして機能し、パーティキュレートの酸化を促進させることができるとともに、排気ガスに含有される上記CO、HC及びNO_x等を浄化するための触媒担持体として機能することができる。

[0144] 上記触媒430としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を挙げることができる。上記貴金属からなる触媒が担持された本発明のハニカム構造体は、従来公知の触媒付DPF(ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ)と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明のハニカム構造体が触媒担持体としても機能する場合の詳しい説明を省略する。

但し、本発明のハニカム構造体に担持させることができる触媒は、上記貴金属に限定されることはなく、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒であれば、任意のものを担持させることができる。

[0145] なお、図18に示したハニカム構造体10では、入口側の端面の開口率と、出口側の端面の開口率とが同一であるが、本発明のハニカム構造体では、必ずしも両者の開口率は同一である必要はなく、例えば、入口側の端面の開口率が、出口側の端面の開口率より大きくてもよい。

なお、上記端面の開口率とは、ハニカム構造体の一方の端面において、端面全体の面積に対する開口した貫通孔群の面積の占める比率をいうが、図18に示したようなハニカム構造体10では、全体の面積を多孔質セラミック部材20の端面の面積の総和に対する開口した貫通孔群の面積の割合としている。

[0146] 次に、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

図22(a)～(d)は、本発明のハニカム構造体の製造方法を模式的に示す断面図である。

[0147] 多孔質セラミック部材20は、上述した多孔体の製造方法により製造する。

なお、多孔質セラミック部材20を製造する場合には、生成形体をマイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封口材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す工程を行い、脱脂工程、焼成工程を経て多孔質セラミック部材20を製造する。

上記封口材としては特に限定されず、例えば、上記混合組成物と同様のものを挙げることができる。

[0148] 次に、セラミック集合体15aを作製する(図22(b)参照)。

この場合、多孔質セラミック部材20にシール材層14となる接着剤ペーストを均一な厚さで塗布し、接着剤ペーストが塗布された他の多孔質セラミック部材20を、順次積層していく工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状のセラミック部材集合体を作製する。

[0149] そして、このセラミック部材集合体を50〜100℃、1時間程度の条件で加熱して上記接着剤ペースト層を乾燥、固化させてシール剤層14することによりセラミック集合体15aとし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を円柱状に切削することで、セラミックブロック15を作製することができる(図22(c)参照)。

[0150] シール剤層14を構成する材料としては特に限定されず、例えば、上述したような無機バインダー、有機バインダー、無機繊維及びシール材層用無機粒子を含む接着剤ペーストを使用することができる。

また、上記接着剤ペースト中には、少量の水分や溶剤等を含んでいてもよいが、このような水分や溶剤等は、通常、接着剤ペーストを塗布した後の加熱等により殆ど飛散させることができる。

[0151] また、上記無機バインダーの含有量の下限は、固形分で、1重量%が望ましく、5重量%がさらに望ましい。一方、上記無機バインダーの含有量の上限は、固形分で、30重量%が望ましく、15重量%がより望ましく、9重量%がさらに望ましい。上記無機バインダーの含有量が1重量%未満では、接着強度の低下を招くことがあり、一方、30重量%を超えると、熱伝導率の低下を招くことがある。

[0152] 上記有機バインダーの含有量の下限は、固形分で、0.1重量%が望ましく、0.2重

量%がより望ましく、0.4重量%がさらに望ましい。一方、上記有機バインダーの含有量の上限は、固形分で、5.0重量%が望ましく、1.0重量%がより望ましく、0.6重量%がさらに望ましい。上記有機バインダーの含有量が0.1重量%未満では、シール材層14のマイグレーションを抑制するのが難しくなることがあり、一方、5.0重量%を超えると、シール材層14が高温にさらされた場合に、有機バインダーが焼失し、接着強度が低下することがある。

- [0153] 上記無機繊維の含有量の下限は、固形分で、10重量%が望ましく、20重量%がより望ましい。一方、上記無機繊維の含有量の上限は、固形分で、70重量%が望ましく、40重量%がより望ましく、30重量%がさらに望ましい。上記無機繊維の含有量が10重量%未満では、弾性及び強度が低下することがあり、一方、70重量%を超えると、熱伝導性の低下を招くとともに、弾性体としての効果が低下することがある。
- [0154] 上記シール材層用無機粒子の含有量の下限は、固形分で、3重量%が望ましく、10重量%がより望ましく、20重量%がさらに望ましい。一方、上記シール材層用無機粒子の含有量の上限は、固形分で、80重量%が望ましく、60重量%がより望ましく、40重量%がさらに望ましい。上記シール材層用無機粒子の含有量が3重量%未満では、熱伝導率の低下を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、シール材層14が高温にさらされた場合に、接着強度の低下を招くことがある。
- [0155] また、上記無機繊維のショット含有量の下限は、1重量%が望ましく、上限は、10重量%が望ましく、5重量%がより望ましく、3重量%がさらに望ましい。また、その繊維長の下限は、1 μm が望ましく、上限は、100mmが望ましく、1000 μm がより望ましく、500 μm がさらに望ましい。
- [0156] ショット含有量を1重量%未満とするのは製造上困難であり、ショット含有量が10重量%を超えると、多孔質セラミック部材20の壁面を傷つけてしまうことがある。また、繊維長が1 μm 未満では、弾性を有するハニカム構造体10を形成することが難しく、100mmを超えると、毛玉のような形態をとりやすくなるため、無機粒子の分散が悪くなるとともに、シール剤層14の厚みを薄くできない。
- [0157] 上記無機粉末の粒径の下限は、0.01 μm が望ましく、0.1 μm がより望ましい。一方、上記無機粒子の粒径の上限は、100 μm が望ましく、15 μm がより望ましく、10

μm がさらに望ましい。無機粒子の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では、コストが高くなること
があり、一方、無機粒子の粒径が $100\mu\text{m}$ を超えると、充填率が悪くなり接着力及び
熱伝導性の低下を招くことがある。

[0158] この接着剤ペースト中には、接着剤ペーストを柔軟にし、流動性を付与して塗布しや
すくするため、上記した無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及びシール材層
用無機粒子のほかに、総重量の35〜65重量%程度の水分や他のアセトン、アルコ
ール等の溶剤等が含まれていてもよく、この接着剤ペーストの粘度は、 $15\sim 25\text{Pa}\cdot\text{s}$
(1万〜2万cps(cP))が望ましい。

[0159] さらに、セラミックブロック15の外周にシール材層13を形成するシール材層形成工程
を行う(図22(d)参照)。

このシール材層形成工程においては、まず、セラミックブロック15を円柱状にその外
周を切削加工したものを、その長手方向で軸支して回転させる。

セラミックブロック15の回転速度は特に限定されないが、 $2\sim 10\text{min}^{-1}$ であることが望
ましい。

[0160] 続いて、回転しているセラミックブロック15の外周部にシール材ペーストを付着させる
。上記シール材ペーストとしては特に限定されず、上述した接着剤ペーストと同様の
ものを挙げることができる。

[0161] 次に、このようにして形成したシール材ペースト層を 120°C 程度の温度で乾燥させる
ことにより、水分を蒸発させてシール材層13とし、図1に示したように、セラミックブロ
ック15の外周部にシール材層13が形成された本発明のハニカム構造体10の製造を
終了する。

[0162] 上述したハニカム構造体10は、多孔質セラミック部材20がシール剤層14を介して複
数個結束されてセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲にシー
ル材層13が形成されたものであるが、本発明のハニカム構造体は、一の多孔質セラ
ミック部材からなるものであってもよい。すなわち、この場合には、シール剤層が存在
せず、例えば、一の多孔質セラミック部材自体が円柱状となっている。以下において
は、図1に示したハニカム構造体を集合型ハニカム構造体ともいい、以下に説明する
ハニカム構造体を一体型ハニカム構造体ともいう。

[0163] 図23(a)は、一体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、図23(b)は、そのB-B線断面図である。

[0164] 図23(a)に示したように、ハニカム構造体30は、多数の貫通孔31が壁部33を隔てて長手方向に並設された一の多孔質セラミック部材からなる柱状体の一方の端部、又は、他方の端部における貫通孔31に封止材32が充填されており、壁部33の全部が粒子捕集用フィルタとして機能するように構成されている。

[0165] 即ち、ハニカム構造体30に形成された貫通孔31は、図23(b)に示したように、排気ガスの入口側又は出口側のいずれかが封止材12により目封じされ、一の貫通孔31に流入した排気ガスは、必ず貫通孔31を隔てる壁部33を通過した後、他の貫通孔31から流出されるようになっている。

このハニカム構造体30を構成する多孔体は、上述した具体例の多孔体からなるものである。

[0166] このような構成のハニカム構造体30が内燃機関の排気通路に設置され、内燃機関より排出された排気ガス中のパーティキュレートは、このハニカム構造体30を通過する際に壁部33により捕捉され、排気ガスが浄化される。

このようなハニカム構造体30も、種々の大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用することができる。

[0167] 図23に示したハニカム構造体30では、その形状は円柱状であるが、ハニカム構造体30の形状は、例えば、楕円柱状や角柱状等任意の形状であってもよい。

また、ハニカム構造体30の外周には、図18に示したハニカム構造体10と同様に、シール材層が形成されていてもよい。上記シール材層としては特に限定されず、例えば、図18に示したハニカム構造体10におけるシール剤層13と同様の材料を挙げることができる。

[0168] このハニカム構造体30の気孔中には、パーティキュレートを酸化させたり、排気ガス中のCO、HC及びNO_x等を浄化することができる触媒が担持されていてもよい。このような触媒としては、図11に示したハニカム構造体10に用いられる触媒と同様のものを挙げることができる。

[0169] なお、ハニカム構造体30では、入口側の端面の開口率と、出口側の端面の開口率と

が同一であるが、本発明のハニカム構造体では、必ずしも両者の開口率は同一である必要はなく、例えば、入口側の端面の開口率が、出口側の端面の開口率より大きくてもよい。

なお、上記端面の開口率とは、ハニカム構造体の一方の端面における開口した貫通孔群の面積の総和の占める比率である。

[0170] 上述したハニカム構造体を製造する際には、上述した本発明の多孔体の製造方法を用いて製造することができ、この場合には、製造した多孔質体を結束させる工程はなく、一度でハニカム構造体を製造することができる。

[0171] すなわち、作製した生成形体をマイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封口材を充填する封口処理を施し、再度、マイクロ波乾燥機等で乾燥処理を施す工程を行い、脱脂工程、焼成工程を経てハニカム構造体30を製造する。この後、必要により、その周囲にシール材層を形成してもよい。

実施例

[0172] 以下に実施例を掲げるが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。
(多孔体用造孔材A～Hの調製)

(1) アクリル含有率80体積%、気孔率20体積%のアクリル粒子からなる多孔体用造孔材F、アクリル含有率40体積%、気孔率60体積%のアクリル粒子からなる多孔体用造孔材G、アクリル含有率30体積%、気孔率70体積%のアクリル粒子からなる多孔体用造孔材Hのそれぞれを用意した。

[0173] (2) 平均粒子径0.1 μm 、濃度15重量%のアルミナスラリーに、多孔体用造孔材Hを投入し、脱気下でアルミナを含浸させ、スラリーを脱水後、粒子を80℃で3時間乾燥させることにより、多孔体用造孔材Dを得た。

[0174] (3) 多孔体用造孔材Dを再度、平均粒子径0.1 μm 、濃度15重量%のアルミナスラリーに投入し、脱気下でアルミナを含浸させ、スラリーを脱水後、粒子を80℃で3時間乾燥させる工程を2回繰り返す(即ち、上記(2)の工程を3回繰り返す)ことにより多孔体用造孔材Aを得た。

(4) 上記(2)の工程を5回繰り返すことにより、多孔体用造孔材Cを得た。

[0175] (5) 多孔質構造体で、気孔率30%、平均粒子径40 μm のアルミナ粒子を、アクリル

濃度15重量%のスラリーに投入し、脱気下でアクリルを含浸させ、スラリーを脱水後、粒子を80℃で3時間乾燥させることにより、多孔体用造孔材Eを得た。

(6) 多孔体用造孔材Eを再度、アクリル濃度15重量%のスラリーに投入し、脱気下でアクリルを含浸させ、スラリーを脱水後、粒子を80℃で3時間乾燥させる工程を2回繰り返す(即ち、上記(5)の工程を3回繰り返す)ことにより多孔体用造孔材Bを得た。

このような(1)～(6)の工程を経ることにより、多孔体用造孔材A～Hを調製した。

なお、多孔体用造孔材A～Hの組成は、下記表1に示すとおりである。また、多孔体用造孔材A～Hの平均粒子径は、全て40 μm である。

[0176] [表1]

多孔体用造孔剤	気孔率 (体積%)	有機ポリマー(アクリル) (体積%)	無機粒子(アルミナ) (体積%)	体積比 有機ポリマー／無機粒子
A	20	30	50	0.6
B	20	10	70	0.14
C	40	30	30	1.0
D	60	30	10	3.0
E	60	10	30	0.33
F	20	80	—	—
G	60	40	—	—
H	70	30	—	—
I	20	30	シリコン(50体積%)	0.6

[0177] (実施例1)

(1) 平均粒径40 μm の α 型炭化珪素粉末5950重量部と、平均粒径0.5 μm の β 型炭化珪素粉末2550重量部とを湿式混合し、さらに、有機バインダー(メチルセルローズ)を600重量部、水を1800重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に多孔体用造孔材A1450重量部と可塑剤(グリセリン、日本油脂社製)150重量部と潤滑剤(ユニループ、日本油脂社製)330重量部とを加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃、3時間(昇温速度、5℃/min)で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2000℃、3時間で焼成を行うことにより、図2に示したような、その大きさが34.3mm×34.3mm×150mmで、貫通孔の数が31個/cm²、隔壁の厚さが0.3mmの炭化珪素

焼結体からなる多孔質セラミック部材(多孔体)を製造した。

- [0178] (2) 繊維長 $20\mu\text{m}$ のアルミナファイバー17.6重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子61.0重量%、シリカゾル9.1重量%、カルボキシメチルセルロース2.3重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム10重量%からなる混合物100重量部に、水20重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、ハニカム構造体の製造方法の説明で既に説明した方法により多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図18に示したような直径が165mmで円柱形状のセラミックブロックを作製した。
- [0179] 次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:5~100 μm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中の SiO_2 の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。
- [0180] 次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を 120°C で乾燥して、図18に示したような円柱形状のハニカム構造体を製造した。
- [0181] (実施例2~5)
平均粒径 $40\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末(SiC 粗粉)、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末(SiC 微粉)及び多孔体用造孔材の配合量、並びに、多孔体用造孔材の種類を表2に示したように変更した以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。
- [0182] (実施例6)
原料の SiC 微粉として α 型炭化珪素を使用したほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。
- (1) 平均粒径 $40\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末5950重量部と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末2550重量部とを湿式混合し、さらに、有機バインダー(メチルセルロース)を600重量部、水を1800重量部加えて混練して混練物を得た。次に、上記混練物に多孔体用造孔材A1450重量部と可塑剤(グリセリン、日本油脂社製)150重

量部と潤滑剤(ユニループ、日本油脂社製)330重量部とを加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

[0183] 次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、上記生成形体と同様の組成のペーストを所定の貫通孔に充填した後、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、400℃、3時間(昇温速度、5℃/min)で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下2000℃、3時間で焼成を行うことにより、その大きさが34.3mm×34.3mm×150mmで、貫通孔の数が31個/cm²、隔壁の厚さが0.3mmの炭化珪素焼結体からなる多孔質セラミック部材(多孔体)を製造した。

[0184] (2)繊維長20μmのアルミナファイバー17.6重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子61.0重量%、シリカゾル9.1重量%、カルボキシメチルセルロース2.3重量%、及び、発泡材として炭酸水素アンモニウム10重量%からなる混合物100重量部に、水20重量部を加えた耐熱性の接着剤ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、ハニカム構造体の製造方法の説明で既に説明した方法により多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図18に示したような直径が165mmで円柱形状のセラミックブロックを作製した。

[0185] 次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:5〜100μm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中のSiO₂の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

[0186] 次に、上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、図18に示したような円柱形状のハニカム構造体を製造した。

[0187] (実施例7〜10)

平均粒径40μmのα型炭化珪素粉末(SiC粗粉)、平均粒径0.5μmのα型炭化珪素(SiC微粉)及び多孔体用造孔材の配合量、並びに、多孔体用造孔材の種類を表2に示したように変更した以外は、実施例6と同様にしてハニカム構造体を製造した。

[0188] (実施例11)

多孔体用造孔材Aと同様の製造方法であるが、無機粒子として $0.5\mu\text{m}$ のシリコンを使用して、多孔体用造孔材を製造した。これを多孔体用造孔材I(表1参照)とする。平均粒径 $40\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末(SiC粗粉)5800重量部と、平均粒径 $4\mu\text{m}$ のSi1200重量部とを湿式気混合し、さらに、表2に示す量のメチルセルロース、水、多孔体用造孔材I、グリセリン、ユニループを加えてさらに混練した後、押し出し成形を行い、生成形体を作製した。

この後、実施例1と同様にして、生成形体の乾燥、脱脂を行った後、 1450°C で焼成して多孔質セラミック部材(多孔体)を製造し、ハニカム構造体を製造した。

[0189] (比較例1〜3)

平均粒径 $40\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末(SiC粗粉)、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末(SiC微粉)及び多孔体用造孔材の配合量、並びに、多孔体用造孔材の種類を表2に示したように変更し焼成温度を 2000°C から 2200°C と変更した以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

[0190] (比較例4〜6)

平均粒径 $40\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末(SiC粗粉)、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末(SiC微粉)及び多孔体用造孔材の配合量、並びに、多孔体用造孔材の種類を表2に示したように変更し焼成温度を 2000°C から 2200°C と変更した以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を製造した。

実施例1〜11及び比較例1〜6に係るハニカム構造体の製造条件を下記の表2に示す。

[0191] [表2]

	α 型 SiC (粒径 $40\mu\text{m}$)	β (α) 型 SiC (粒径 $0.5\mu\text{m}$)	メチルセ ルロース	多孔体用造孔剤			ユニローブ	グリセリン	水
				種類	配合量	含有アクリル量			
実施例 1	5950	2550 (β SiC)	600	A	1450	190	330	150	1800
実施例 2	4550	1950 (β SiC)	600	B	3940	135	330	150	1800
実施例 3	4550	1950 (β SiC)	600	C	2040	410	330	150	1800
実施例 4	4550	1950 (β SiC)	600	D	950	410	330	150	1800
実施例 5	3220	1380 (β SiC)	600	E	2600	200	330	150	1800
実施例 6	5950	2550 (α SiC)	600	A	1450	190	330	150	1800
実施例 7	4550	1950 (α SiC)	600	B	3940	135	330	150	1800
実施例 8	4550	1950 (α SiC)	600	C	2040	410	330	150	1800
実施例 9	4550	1950 (α SiC)	600	D	950	410	330	150	1800
実施例 10	3220	1380 (α SiC)	600	E	2600	200	330	150	1800
実施例 11	5800	1200 (Si)	600	I	1450	190	330	150	1800
比較例 1	5950	2550 (β SiC)	600	F	500	500	330	150	1800
比較例 2	4550	1950 (β SiC)	600	G	550	550	330	150	1800
比較例 3	5950	2550 (β SiC)	600	H	190	190	330	150	1800
比較例 4	5950	2550 (α SiC)	600	F	500	500	330	150	1800
比較例 5	4550	1950 (α SiC)	600	G	550	550	330	150	1800
比較例 6	5950	2550 (α SiC)	600	H	190	190	330	150	1800

注) 表中の配合量は重量部であり、実施例 11 で用いた Si の粒径は、 $4\mu\text{m}$ である。

[0192] 実施例 1～11 及び比較例 1～6 に係るハニカム構造体について、押し出し成形後の多孔体用造孔材の形状について、LV-SEM により観察した。その結果、実施例 1～11 及び比較例 1、2、4、5 に係る成形体では、多孔体用造孔材は変形していなかった。一方、比較例 3、6 に係る成形体では、多孔体用造孔材が押しつぶされてしまっ

ていた。

[0193] また、実施例1～11及び比較例1～6に係るハニカム構造体について、脱脂工程終了時に成形体にクラックが発生しているか否かを、目視観察した。その結果は、表3にも示したが、実施例1～11及び比較例3、6に係る成形体では、クラックが発生していなかった。一方、比較例1、2、4及び5に係る成形体では、クラックが発生していた。

また、実施例1～11及び比較例1～6それぞれのハニカム用サンプルの成形体を1cm角に切断し、粉体にした後、熱量計にいて、20～400℃まで昇温時間5℃/minで加熱して、脱脂時の発生総熱量を積算した。その結果を表3に示した。

[0194] また、実施例1～11及び比較例3、6に係るハニカム構造体について、その気孔率をポロシメータを用いて測定した。結果を表3に示した。

[0195] [表3]

	脱脂時のクラックの発生	焼成後の気孔率(体積%)	脱脂時の発熱総量(cal/cm ³)
実施例1	なし	50	58.7
実施例2	なし	59	53.8
実施例3	なし	60	81.7
実施例4	なし	61	91.9
実施例5	なし	70	79
実施例6	なし	50	58.7
実施例7	なし	60	53.8
実施例8	なし	59	81.7
実施例9	なし	63	91.9
実施例10	なし	68	79
実施例11	なし	50	69.1
比較例1	あり	—	105
比較例2	あり	—	114
比較例3	なし	44	66.1
比較例4	あり	—	105
比較例5	あり	—	114
比較例6	なし	43	66.1

[0196] これらの結果から明らかなように、実施例1～11では、本発明の多孔体用造孔材を用いて製造しているため、50体積%を超える高気孔率のハニカム構造体を、クラック

を生じることなく製造することができた。

[0197] また、実施例1〜10では、2200℃でなく2000℃にまで、焼成温度をさげても、十分な焼成が可能となっていた。

一方、比較例1、2、4、5では、脱脂工程終了時に成形体にクラックが発生してしまっていた。これは、使用した多孔体用造孔材が、有機ポリマー量(アクリル量)が多く、脱脂時に急激に有機ポリマーが燃焼したことに起因して、成形体が高温に達し、その結果、クラックが発生したものと考えられる。(比較例1、2、4、5の熱量計の数値は実施例より高くなっていた。)また、比較例3、6では、有機ポリマー(アクリル樹脂)のみからなる気孔率の高い多孔体用造孔材を用いていたため、押し出し成形時に多孔体用造孔材が押しつぶされてしまっており、気孔率を50%以上にする予定であったが、得られたハニカム構造体の気孔率は44%であり、十分な気孔率を確保することができなかった。

図面の簡単な説明

[0198] [図1]図1(a)〜(f)は、本発明の多孔体用造孔材の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]図2(a)〜(f)は、本発明の多孔体用造孔材の別の一例を模式的に示す断面図である。

[図3]図3(a)〜(c)は、本発明の多孔体用造孔材の別の一例を模式的に示す断面図である。

[図4]図4(a)〜(b)は、本発明の多孔体用造孔材の別の一例を模式的に示す断面図である。

[図5]図5(a)〜(c)は、本発明の多孔体用造孔材の別の一例を模式的に示す断面図である。

[図6]図6は、有機マイクロバルーンの製造工程を示す工程図である。

[図7]図7(a)〜(c)は、有機マイクロバルーンの製造工程を示す断面図である。

[図8]図8は、本発明に係る多孔体用造孔剤の製造工程を示す工程図である。

[図9]図9(a)〜(c)は、本発明に係る多孔体用造孔剤の製造工程を示す断面図である。

[図10]図10は、本発明に係る多孔体用造孔剤の別の製造工程を示す工程図である。

[図11]図11(a)～(c)は、本発明に係る多孔体用造孔剤の別の製造工程を示す断面図である。

[図12]図12は、本発明に係る多孔体の製造工程を示す工程図である。

[図13]図13(a)～(d)は、本発明に係る多孔体の製造工程を示す断面図である。

[図14]図14(a)～(b)は、本発明の多孔体の一例を模式的に示す説明図である。

[図15]図15(a)～(b)は、本発明の多孔体の別の一例を模式的に示す説明図である。

[図16]図16(a)～(c)は、本発明の多孔体の別の一例を模式的に示す説明図である。

[図17]図17(a)は、図16(b)に示した触媒を付与した場合の多孔体の拡大断面図であり、(b)は、その具体的な形状を示す操作電子顕微鏡(SEM)写真である。

[図18]図18は、本発明ハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図である。

[図19]図19(a)は、図18に示したハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材を模式的に示す斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

[図20]図20は、本発明のハニカム構造体の一部を模式的に示す説明図である。

[図21]図21は、触媒が付与された本発明のハニカム構造体の一部を模式的に示す説明図である。

[図22]図22(a)～(d)は、本発明のハニカム構造体の製造工程を示す断面図である。

[図23]図23は、本発明ハニカム構造体の別の一例を模式的に示す斜視図である。

符号の説明

[0199] 10a、10b、10c、10d、10e、10f 多孔体用造孔剤

20a、20b、20c、20d、20e、20f 多孔体用造孔剤

30a、30b、40a、40b、50a、50b、50c 多孔体用造孔剤

2 有機ポリマー粒子

3 無機マイクロバルーン

- 4 無機粒子
- 5 有機マイクロバルーン
- 6(6a、6b) 骨材粒子
- 7 成形体
- 8 ガス
- 9 気孔(空隙)
- 10 ハニカム構造体
- 13 シール材層
- 14 シール材層
- 15 セラミックブロック
- 20 多孔質セラミック部材(多孔体)
- 21、31 貫通孔
- 22、32 封止材
- 23 隔壁
- 33 壁部
- 130、140a、140b、150a、150b 多孔体
- 160a、160b、160c 多孔体
- 410 無機化合物
- 420 同種元素含有化合物等
- 430 触媒(触媒担体)

請求の範囲

- [1] 有機ポリマー粒子と無機粒子とからなることを特徴とする多孔体用造孔材。
- [2] 有機ポリマー粒子中に無機粒子が含まれている請求項1に記載の多孔体用造孔材。
- [3] 有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体である請求項1に記載の多孔体用造孔材。
- [4] 無機粒子は、無機マイクロバルーンからなる請求項1〜3のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [5] 有機ポリマー粒子は、有機マイクロバルーンからなる請求項1〜4のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [6] 無機粒子は、多孔体の焼結助剤としての機能を有する請求項1〜5のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [7] その気孔率は、10〜70体積%である請求項1〜6のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [8] 無機粒子に対する有機ポリマーの体積比(有機ポリマー/無機粒子)は、0.1〜250である請求項1〜7のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [9] 無機粒子に対する有機ポリマーの体積比(有機ポリマー/無機粒子)は、0.1〜10である請求項8記載の多孔体用造孔材。
- [10] 前記多孔体用造孔材は、球形である請求項1〜9のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [11] 前記多孔体用造孔材は、平均粒径が20〜60 μm である請求項1〜10のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [12] 無機粒子は、窒化物セラミック、炭化物セラミック及び酸化物セラミックよりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる請求項1〜11のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [13] 無機粒子は、酸化物セラミックからなる請求項12に記載の多孔体用造孔材。
- [14] 無機粒子は、Si、Fe及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属からなる請求項1〜11のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [15] 無機粒子は、金属化合物からなる請求項1〜11のいずれかに記載の多孔体用造孔材。

材。

- [16] 有機ポリマー粒子は、親水性モノマー、多官能性モノマー及びその他のモノマーを含む混合モノマー組成物の重合体である請求項1〜15のいずれかに記載の多孔体用造孔材。
- [17] 有機ポリマー粒子と無機粒子とを溶媒中で混合した後、溶媒を除去することにより、有機ポリマー粒子と無機粒子との凝集体を得ることを特徴とする多孔体用造孔剤の製造方法。
- [18] 有機溶媒中で重合を行うことにより、内部に空洞を有する有機マイクロバルーンを形成し、ついで、前記有機マイクロバルーンと無機粒子を混合し、脱気することにより、前記有機マイクロバルーンの内部の空洞に無機粒子を注入せしめることを特徴とする多孔体用造孔材の製造方法。
- [19] 無機粒子を含んだ有機溶媒中で重合を行うことにより、内部に無機粒子を含む有機ポリマー粒子を製造することを特徴とする多孔体用造孔材の製造方法。
- [20] 有機ポリマーと無機粒子とからなる多孔体用造孔材と骨材粒子とを含む成形体用原料を混合、成形した後、焼成することを特徴とする多孔体の製造方法。
- [21] 前記多孔体用造孔材の粒径は、骨材粒子の0.5〜10.0倍である請求項20に記載の多孔体の製造方法。
- [22] 前記多孔体用造孔材の粒径は、骨材粒子の0.5〜5.0倍である請求項21に記載の多孔体の製造方法。
- [23] 焼成温度は、1000〜2300℃である請求項20〜22のいずれかに記載の多孔体の製造方法。
- [24] 骨材粒子は、平均粒径が異なる2種類以上の粒子からなる請求項20〜23のいずれかに記載の多孔体の製造方法。
- [25] 骨材粒子は、セラミック粒子と金属粒子又は半導体粒子である請求項20〜23のいずれかに記載の多孔体の製造方法。
- [26] 骨材粒子とその骨材粒子中に形成された空隙とからなる多孔体であって、前記骨材粒子の少なくとも前記空隙に露出する表面に、前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在してい

ることを特徴とする多孔体。

- [27] 骨材粒子とその骨材粒子中に形成された空隙とからなる多孔体であって、前記骨材粒子の少なくとも前記空隙に露出する表面に、前記骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は前記骨材粒子と同種の元素からなる単体が局在化した状態で存在することを特徴とする多孔体。
- [28] 骨材粒子と、前記骨材粒子中に形成された、長径が骨材粒子の長径よりも大きい空隙とからなる多孔体であって、前記骨材粒子の少なくとも前記空隙に露出する表面に、前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在していることを特徴とする多孔体。
- [29] 骨材粒子と、前記骨材粒子中に形成された、長径が骨材粒子の長径よりも大きい空隙とからなる多孔体であって、前記骨材粒子の少なくとも前記空隙に露出する表面に、前記骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は前記骨材粒子と同種の元素からなる単体が存在していることを特徴とする多孔体。
- [30] 前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物、前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体、前記骨材粒子と同種の元素を含む化合物、又は、前記骨材粒子と同種の元素からなる単体は、触媒としての機能を有する請求項26～29に記載の多孔体。
- [31] 有機ポリマーと無機粒子とからなる多孔体用造孔材と骨材粒子とを含む成形体用原料を混合、成形した後、焼成することにより製造されたことを特徴とする多孔体。
- [32] 前記多孔体の気孔率は、45～85%である請求項26～31のいずれかに記載の多孔体。
- [33] 前記多孔体の気孔率は、50～70%である請求項32に記載の多孔体。
- [34] 骨材粒子は、炭化珪素粒子であり、無機化合物は、アルミナ、ムライト、シリカ、チタニア及びシリカアルミナよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項26～33のいずれかに記載の多孔体。
- [35] 骨材粒子は、炭化珪素粒子であり、無機化合物は、Al、Si、Ti又はBを含む化合物である請求項26～33のいずれかに記載の多孔体。

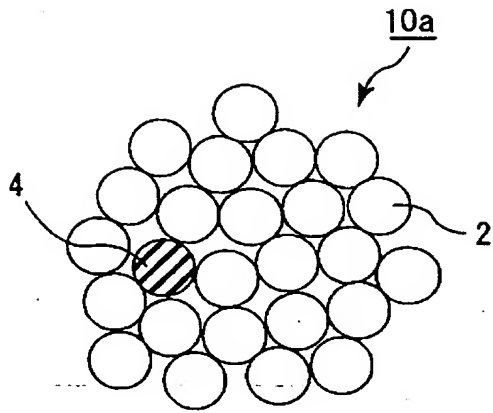
- [36] 骨材粒子のネック部分に、前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在している請求項26又は28に記載の多孔体。
- [37] 骨材粒子のネック部分に、液相から析出した前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在している請求項36に記載の多孔体。
- [38] 骨材粒子のネック部分に、骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は骨材粒子と同種の元素からなる単体が存在している請求項27又は29に記載の多孔体。
- [39] 骨材粒子とその骨材粒子中に形成された空隙とからなり、前記骨材粒子の少なくとも前記空隙に露出する表面に、前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在している多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体。
- [40] 骨材粒子とその骨材粒子中に形成された空隙とからなり、前記骨材粒子の少なくとも前記空隙に露出する表面に、前記骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は前記骨材粒子と同種の元素からなる単体が局在化した状態で存在する多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体。
- [41] 骨材粒子と、前記骨材粒子中に形成された、長径が骨材粒子の長径よりも大きい空隙とからなり、前記骨材粒子の少なくとも前記空隙に露出する表面に、前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在している多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体。
- [42] 骨材粒子と、前記骨材粒子中に形成された、長径が骨材粒子の長径よりも大きい空隙とからなり、前記骨材粒子の少なくとも空隙に露出する表面に、骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は前記骨材粒子と同種の元素からなる単体が局在化した状態で存在する多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体。
- [43] 前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物、前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体、前記骨材粒子と同種の元素を含む化合物、又は、前記骨材粒子と同種の

元素からなる単体は、触媒としての機能を有する請求項39～42に記載のハニカム構造体。

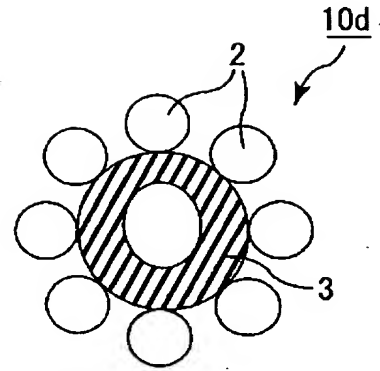
- [44] 前記多孔体の気孔率は、45～85%である請求項39～43のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [45] 前記多孔体の気孔率は、50～70%である請求項44に記載のハニカム構造体。
- [46] 骨材粒子は、炭化珪素粒子であり、無機化合物は、アルミナ、ムライト、シリカ、チタニア及びシリカアルミナよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項39～45のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [47] 骨材粒子は、炭化珪素粒子であり、無機化合物は、Al、Si、Ti又はBを含む化合物である請求項39～45のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [48] 骨材粒子のネック部分には、前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在している請求項39又は41に記載のハニカム構造体。
- [49] 骨材粒子のネック部分には、液相から析出した前記骨材粒子とは異なる元素を含む無機化合物又は前記骨材粒子とは異なる元素からなる単体が存在している請求項48に記載のハニカム構造体。
- [50] 骨材粒子のネック部分に、骨材粒子と同種の元素を含む化合物又は前記骨材粒子と同種の元素からなる単体が存在している請求項40又は42に記載のハニカム構造体。
- [51] 有機ポリマーと無機粒子とからなる多孔体用造孔材と骨材粒子とを含む成形体用原料を混合、成形した後、焼成することにより製造された多孔体からなることを特徴とするハニカム構造体。

[図1]

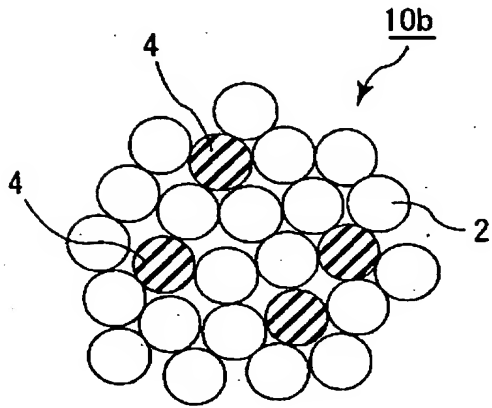
(a)



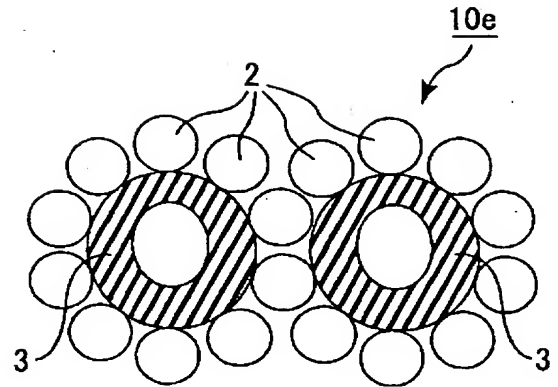
(d)



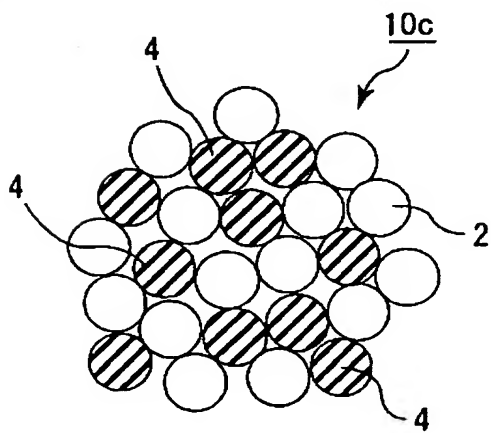
(b)



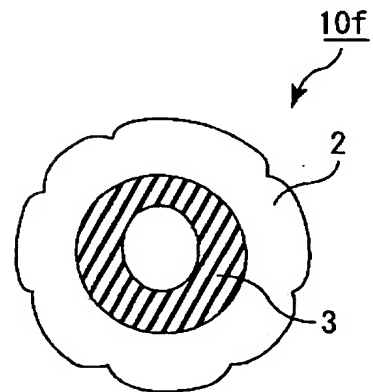
(e)



(c)

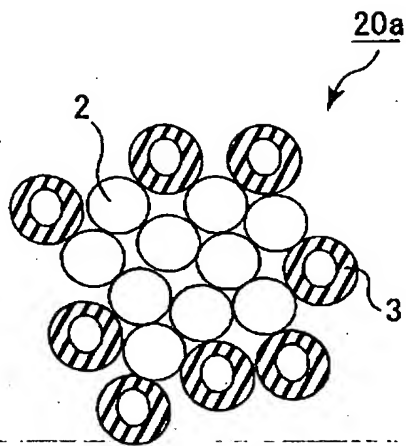


(f)

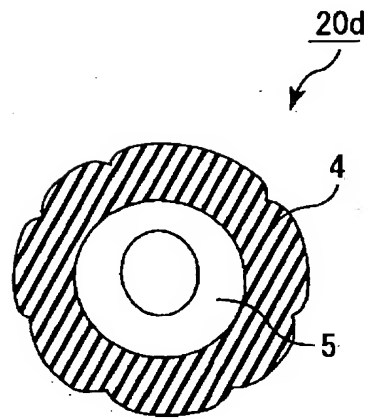


[図2]

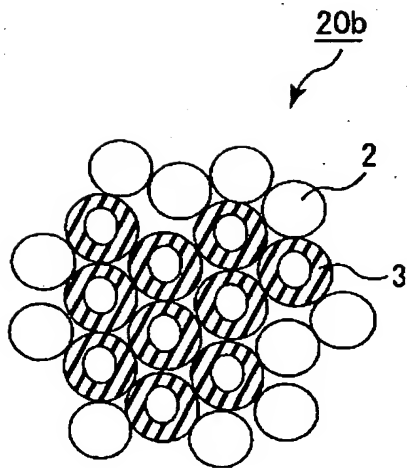
(a)



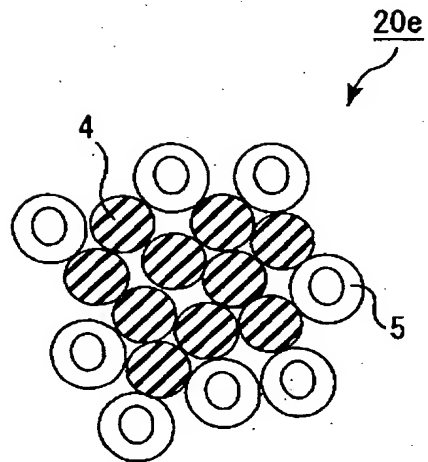
(d)



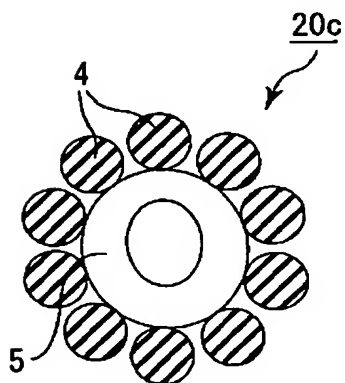
(b)



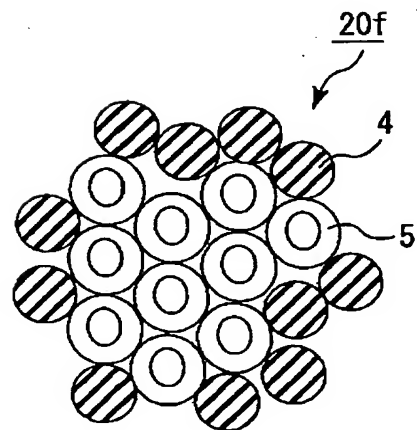
(e)



(c)

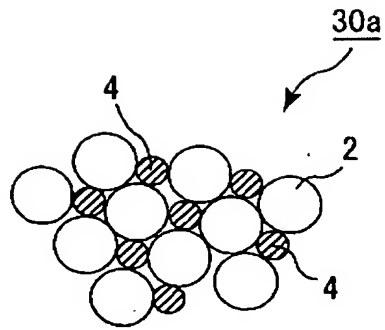


(f)

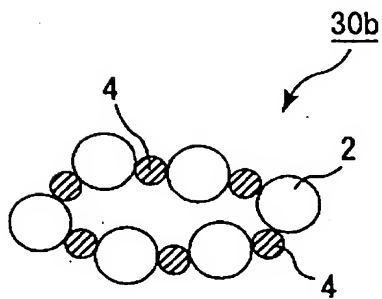


[図3]

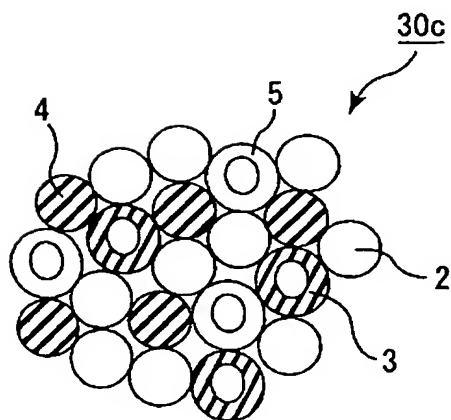
(a)



(b)

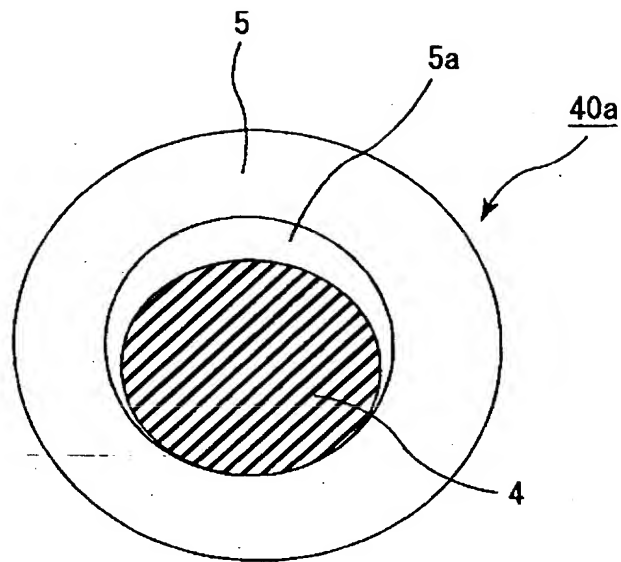


(c)

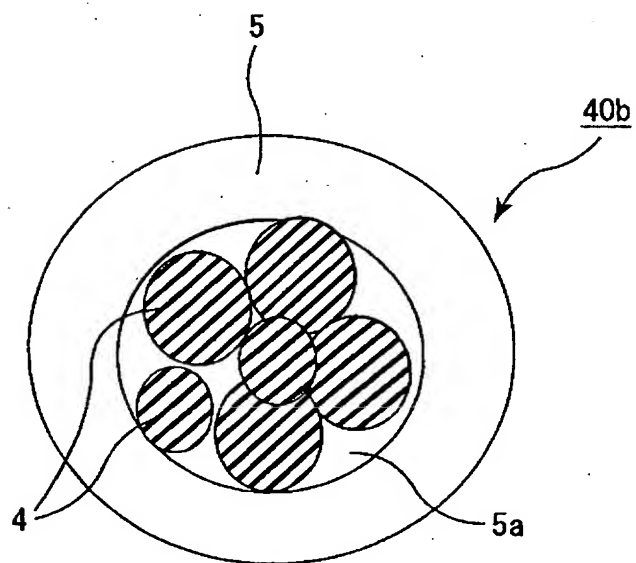


[図4]

(a)

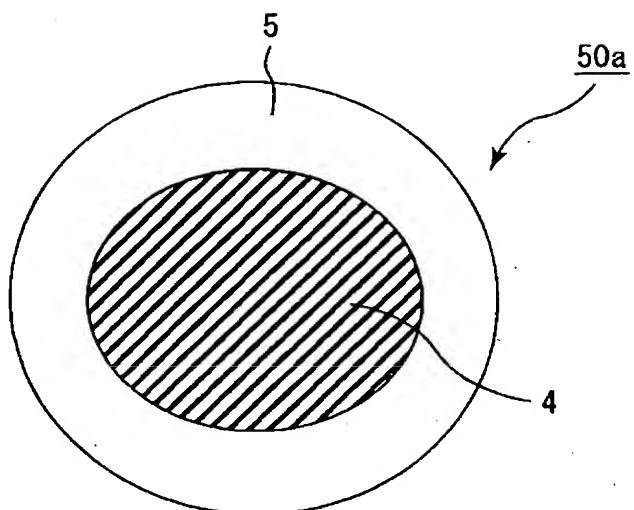


(b)

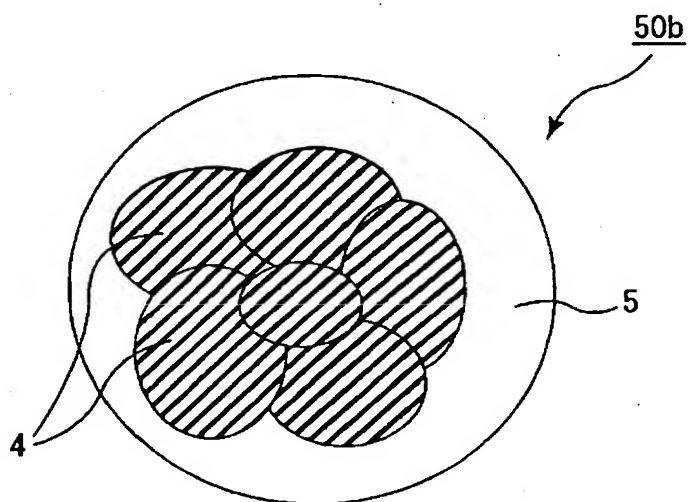


[図5]

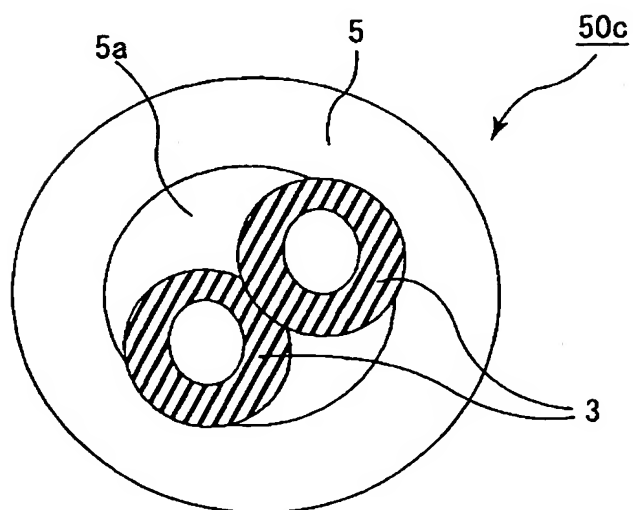
(a)



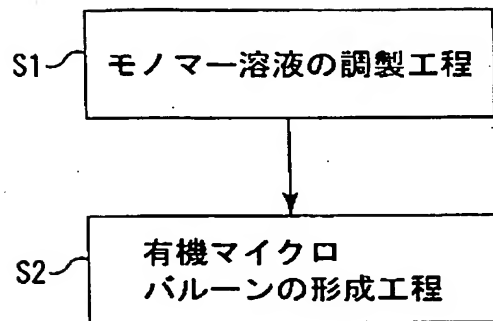
(b)



(c)

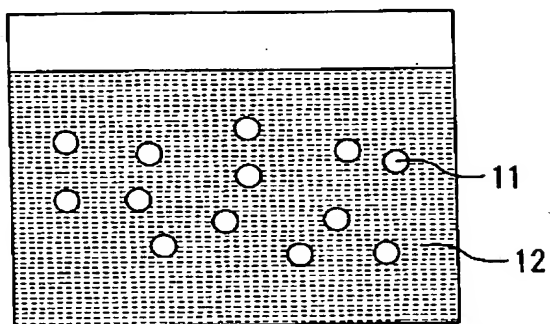


[図6]

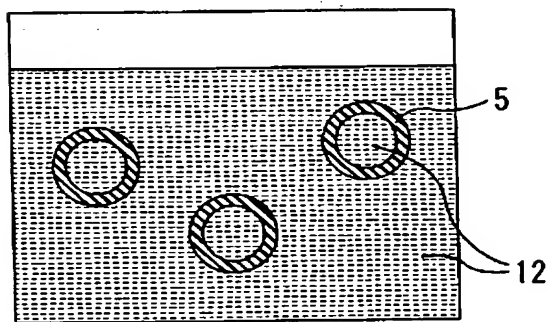


[図7]

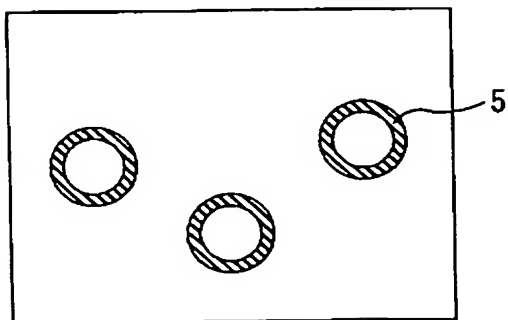
(a)



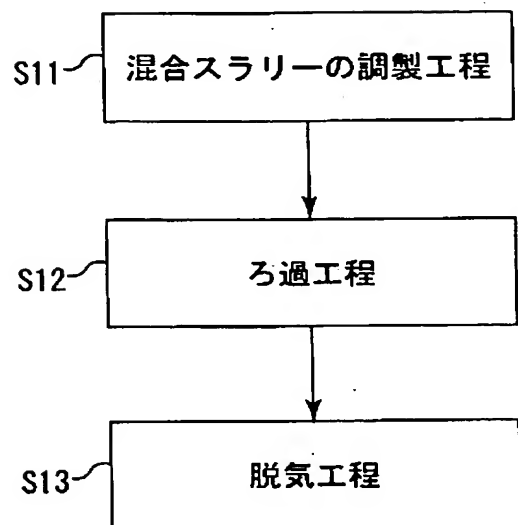
(b)



(c)

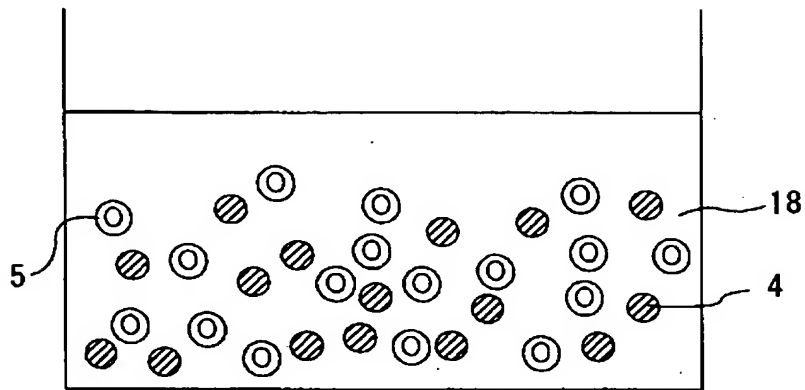


[図8]

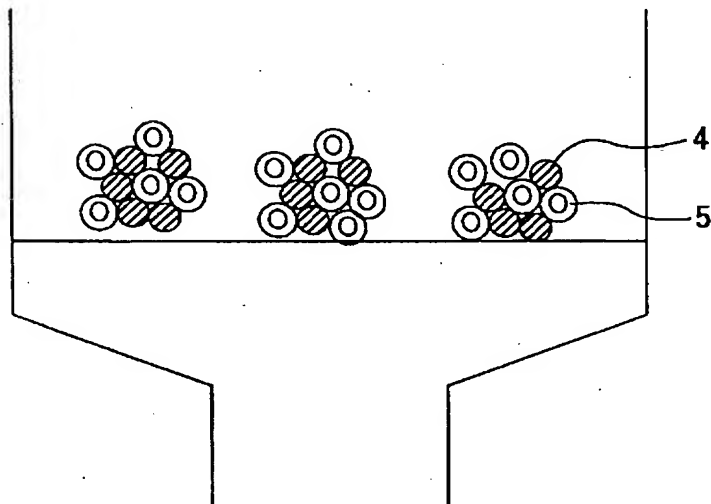


[図9]

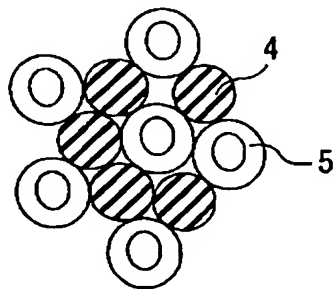
(a)



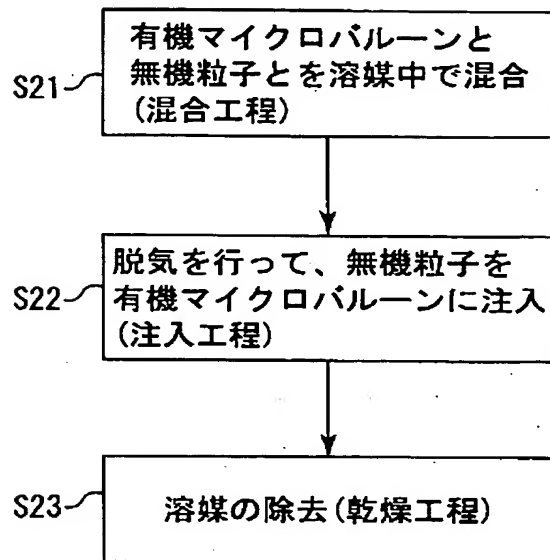
(b)



(c)

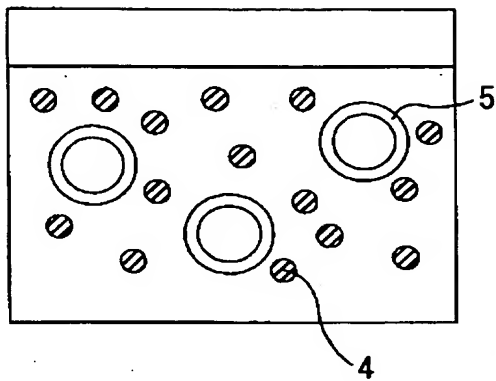


[図10]

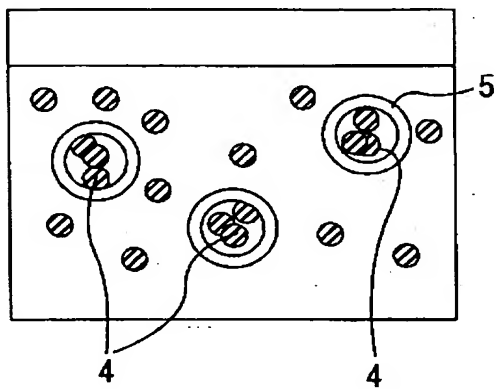


[図11]

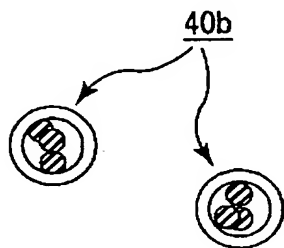
(a)



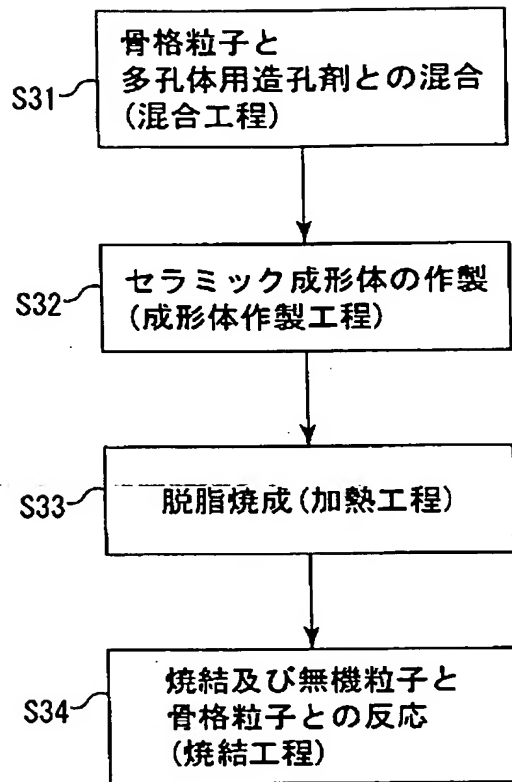
(b)



(c)

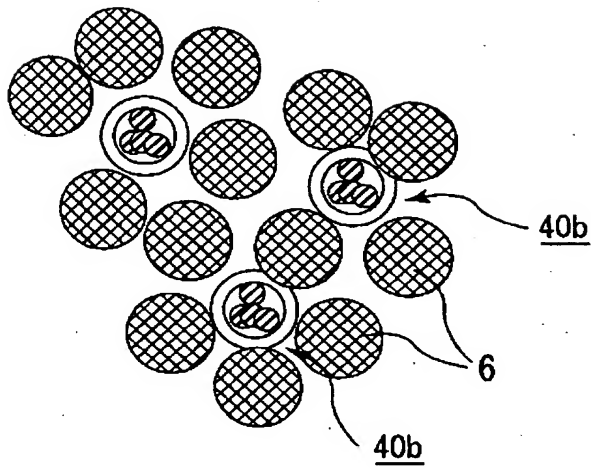


[図12]

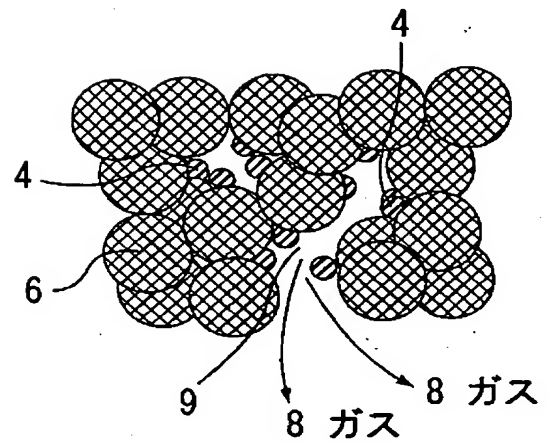


[図13]

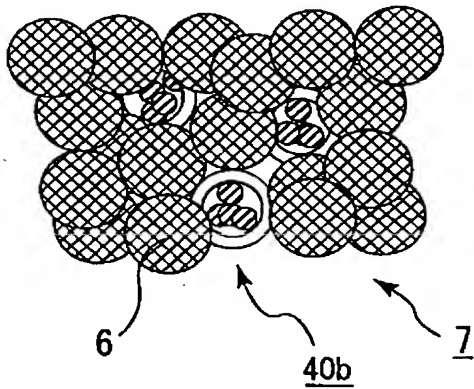
(a)



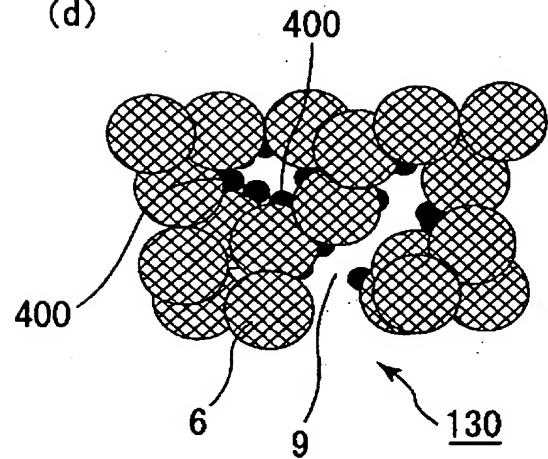
(c)



(b)

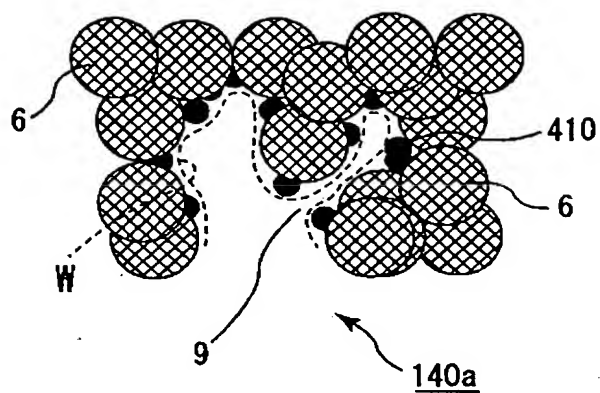


(d)

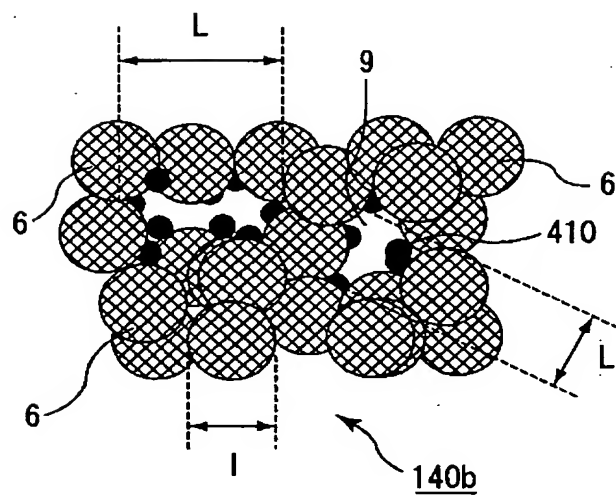


[図14]

(a)

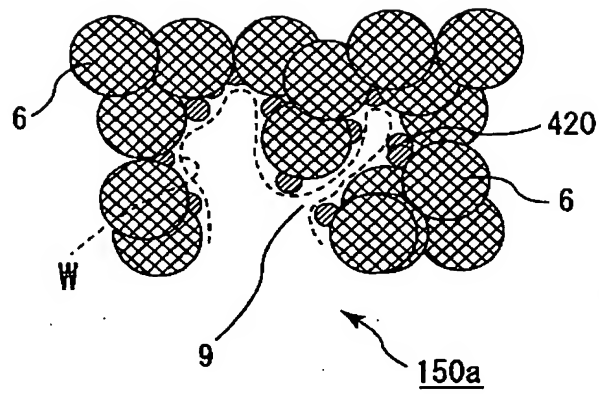


(b)

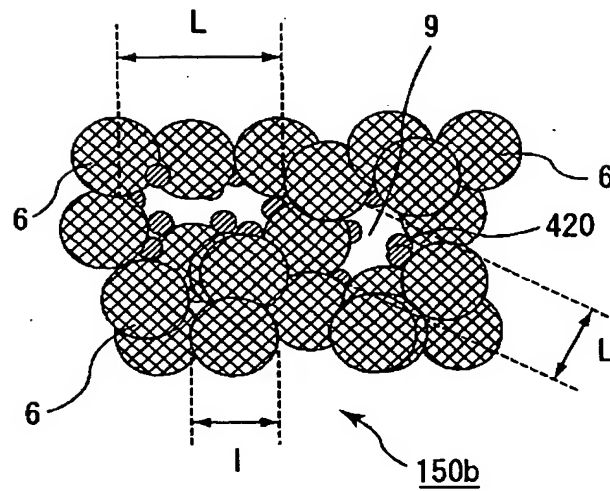


[図15]

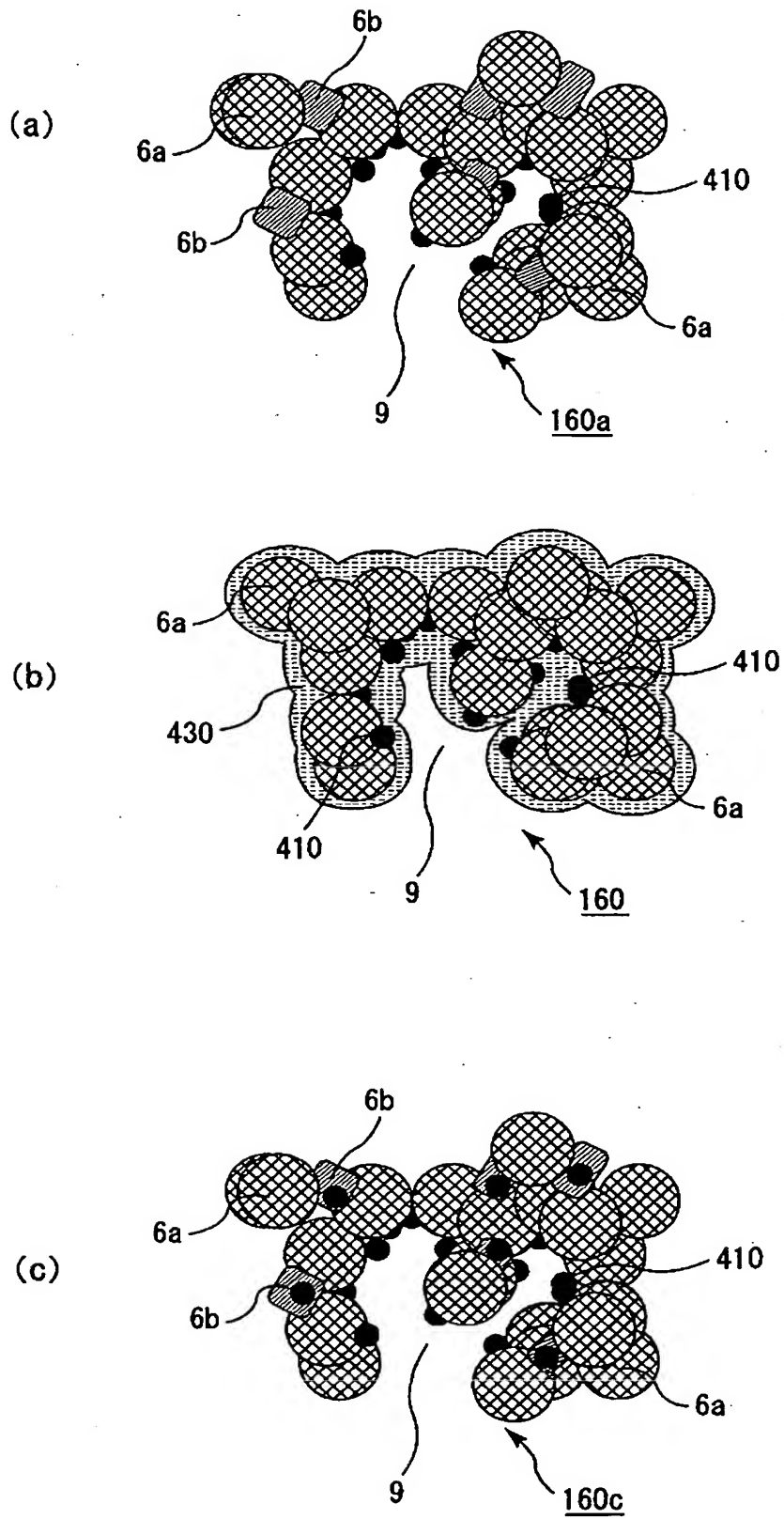
(a)



(b)

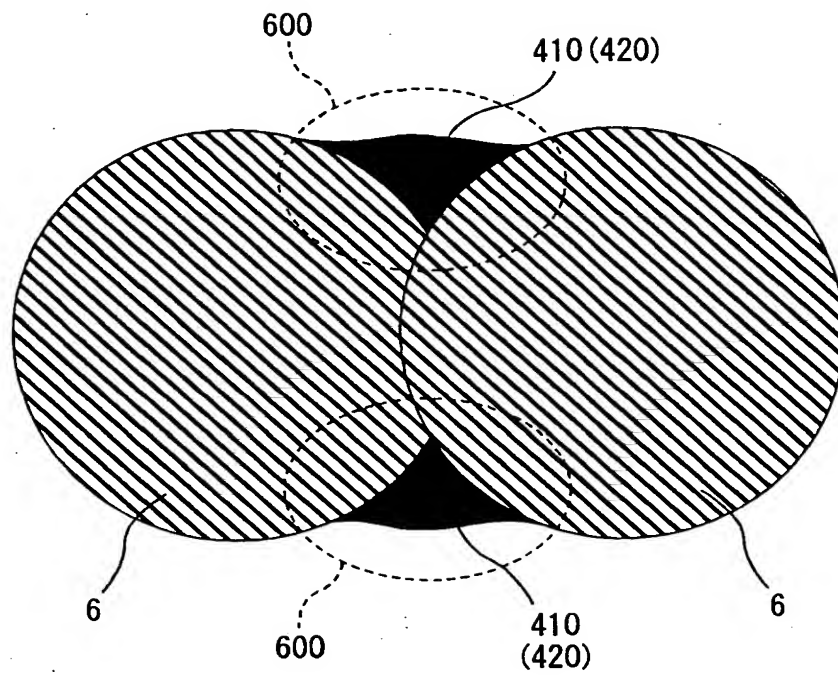


[図16]

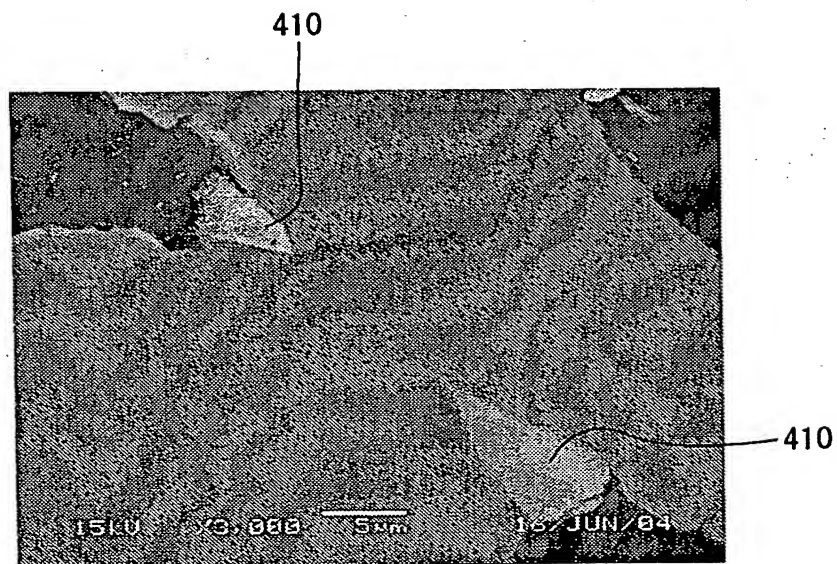


[図17]

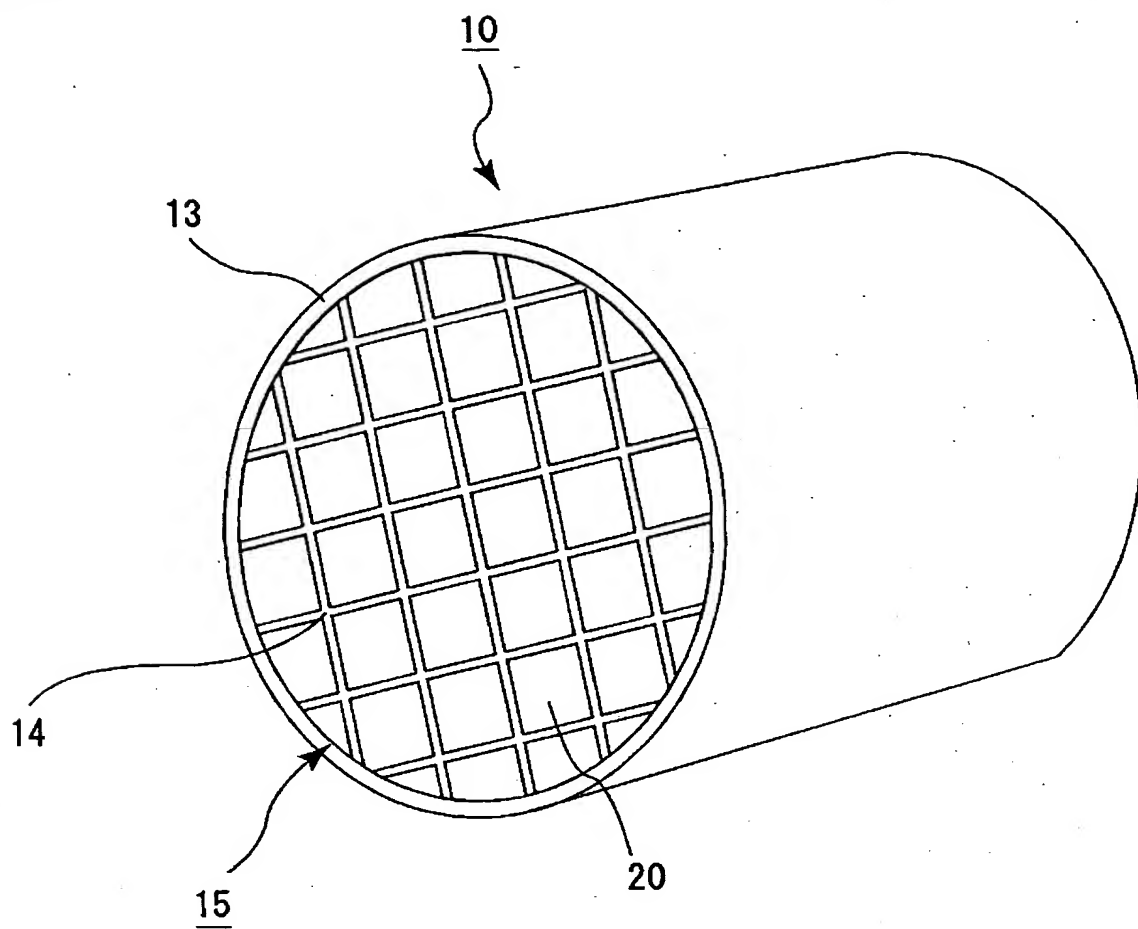
(a)



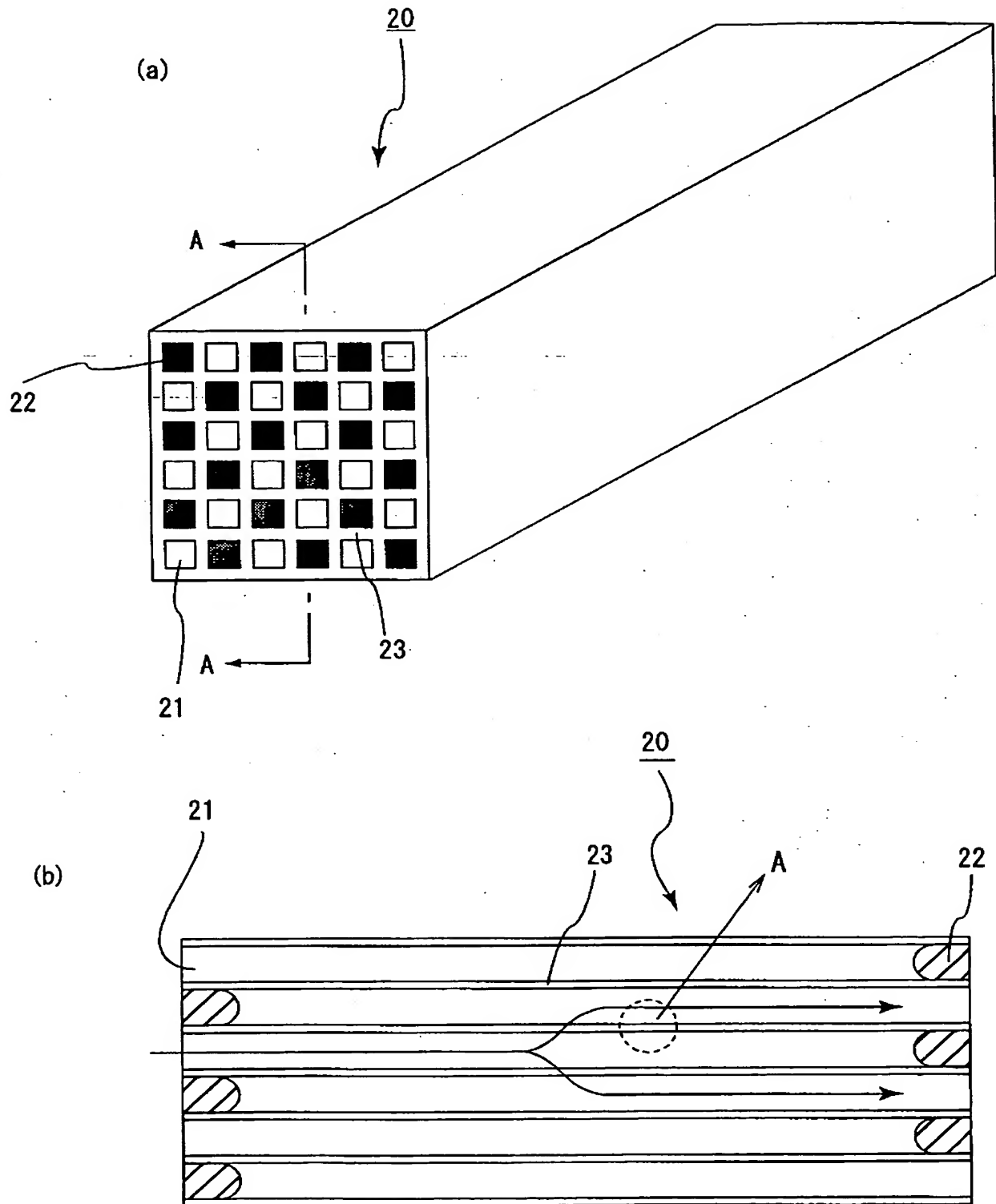
(b)



[図18]

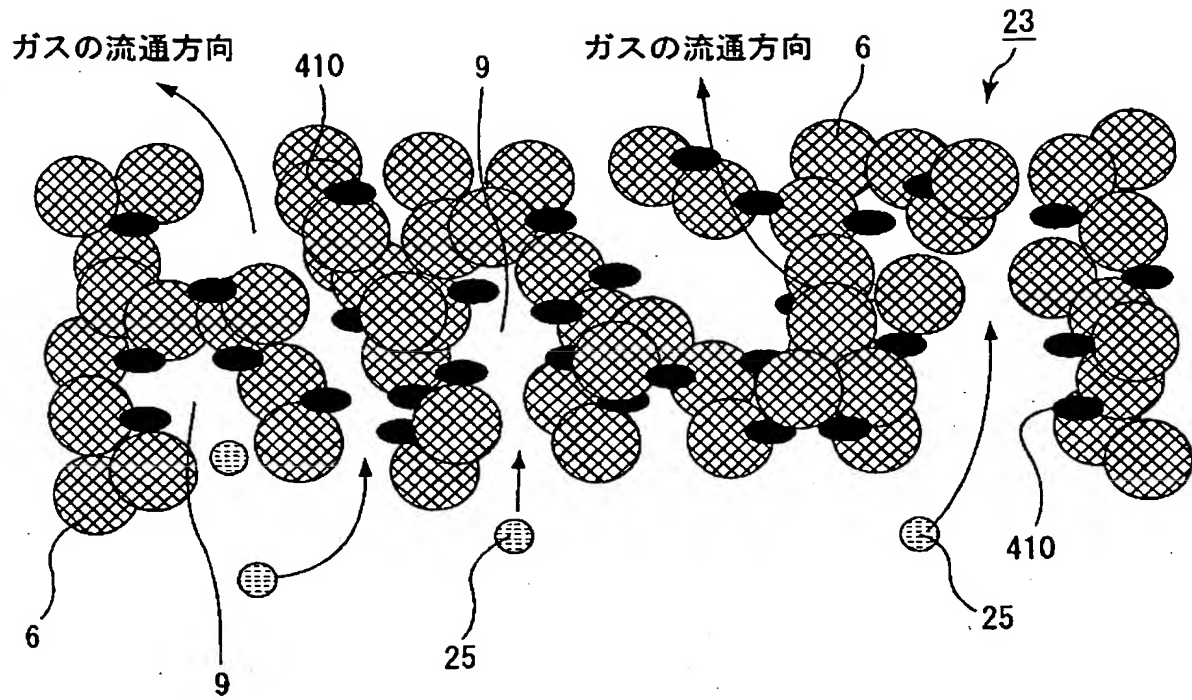


[図19]

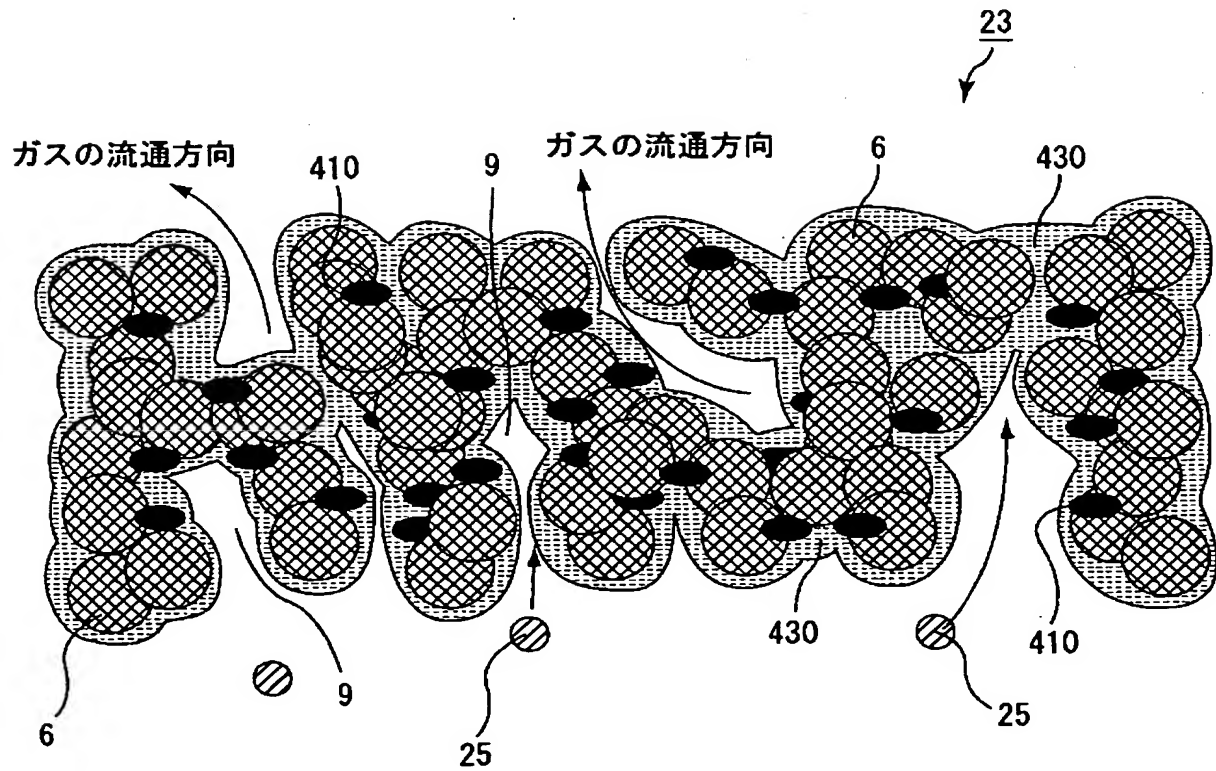


A-A線断面図

[図20]

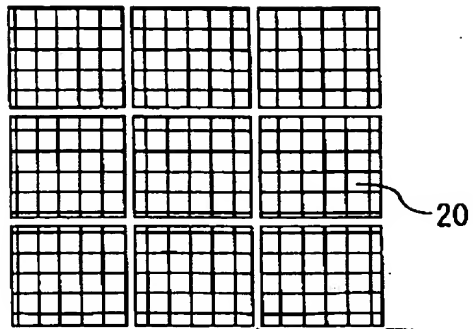


[図21]

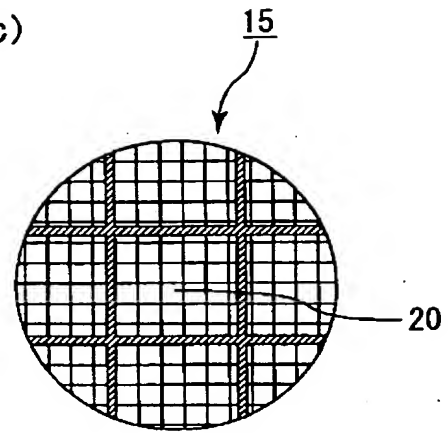


[図22]

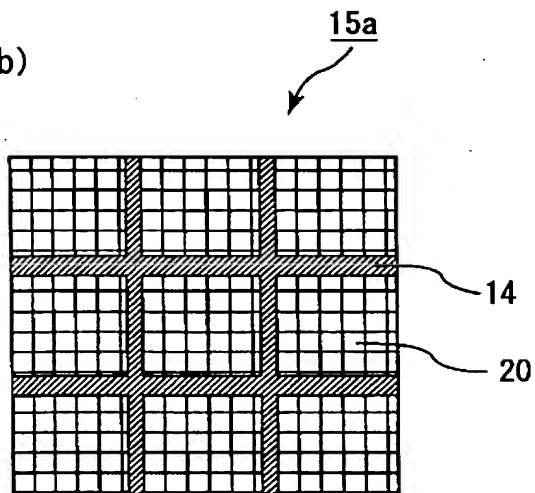
(a)



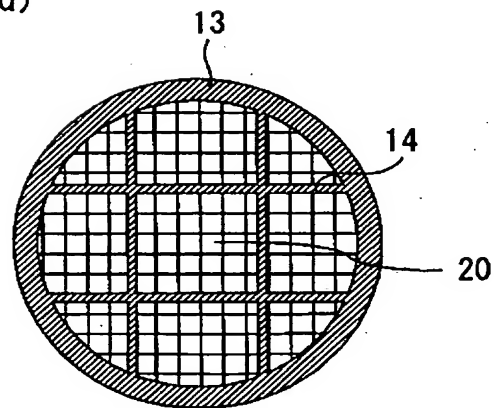
(c)



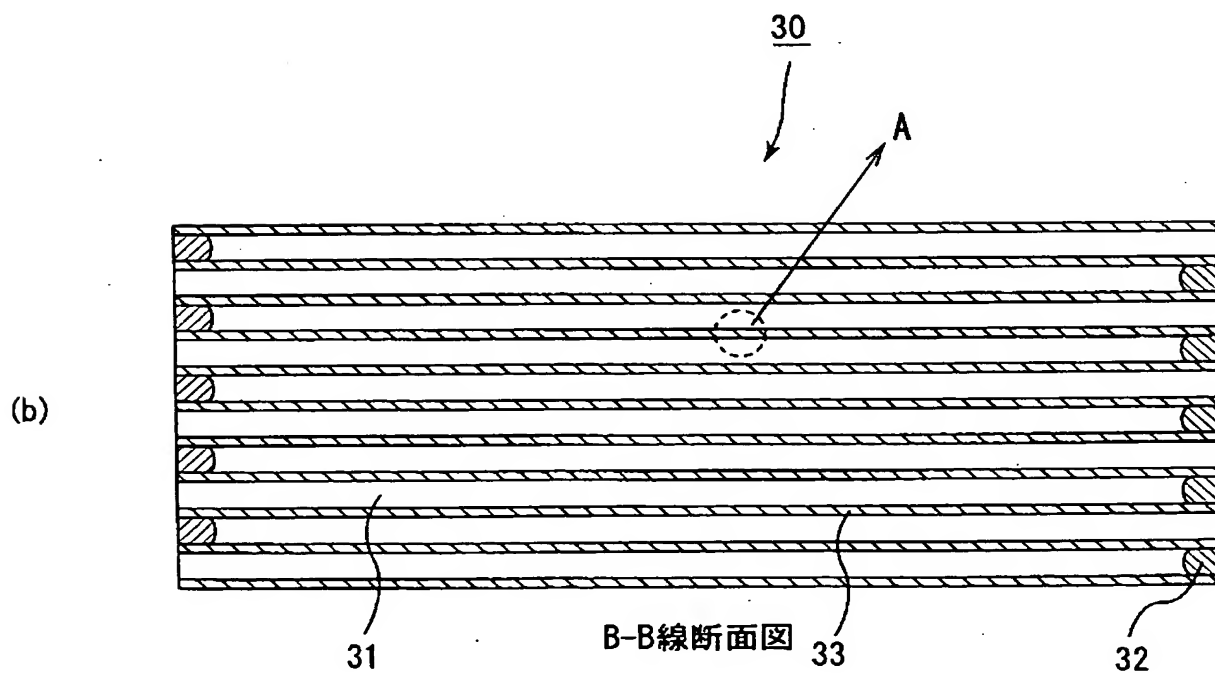
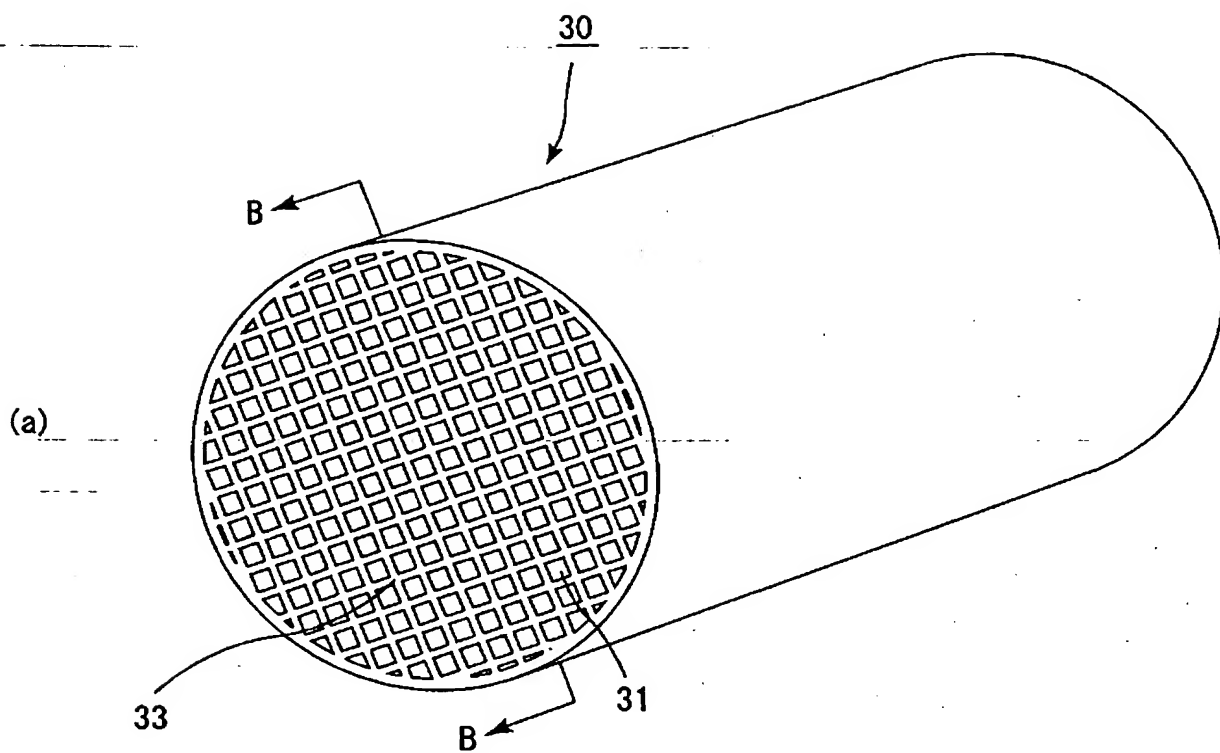
(b)



(d)



[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C04B38/06, B01J35/04, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C04B38/00-38/10, B01J35/00-35/12, B01D39/00-39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 01-167281 A (Kanebo, Ltd.), 30 June, 1989 (30.06.89), Claim (1); page 2, upper right column to lower right column; page 3, upper left column (Family: none)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	JP 07-223879 A (Kanebo, Ltd.), 22 August, 1995 (22.08.95), Claim 1; Par. No. [0011] (Family: none)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	JP 03-001090 A (Kanebo, Ltd.), 07 January, 1991 (07.01.91), Page 3, upper right column to lower left column (Family: none)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 April, 2005 (04.04.05)

Date of mailing of the international search report

26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 08-301672 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 November, 1996 (19.11.96), Claim 1; Par. Nos. [0007], [0014] (Family: none)	1-3,5,8-17 4,6,7
X Y	JP 06-056554 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 01 March, 1994 (01.03.94), Claim 1 (Family: none)	1-3,5,8-17, 20,31 4,6,7,21-25, 51
X Y	JP 11-171663 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Claim 1 (Family: none)	1-3,5,8-17 4,6,7
Y	JP 2002-326881 A (Hitachi Metals, Ltd.), 12 November, 2002 (12.11.02), Claim 1 (Family: none)	4,7
Y	JP 2003-236384 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 August, 2003 (26.08.03), Par. Nos. [0020] to [0022], [0034] (Family: none)	6,21-23,25
X	WO 2002/072671 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 September, 2002 (19.09.02), Page 7 (Family: none)	18,19
Y	JP 2002-274947 A (Ibiden Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claim 1 (Family: none)	24
X Y	JP 2003-210922 A (Ibiden Co., Ltd.), 29 July, 2003 (29.07.03), Par. No. [0062]; Fig. 4 (Family: none)	26-30,39-43 32-38,44-51
Y	WO 2002/096827 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 05 December, 2002 (05.12.02), Claims 8, 9, 16; page 12 (Family: none)	32-35,38, 44-47,50
Y	JP 2002-356383 A (NGK Insulators, Ltd.), 29 July, 2002 (29.07.02), Claims 1, 7, 8, 14 & US 2004/0033893 A1 19 February, 2004 (19.02.04), Claims 1, 7, 8, 14 & EP 1375454 A1 & WO 2002/081406 A1	36,37,48,49

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-083371 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 18 March, 2004 (18.03.04), Claim 1; Fig. 1 (Family: none)	1, 3, 10, 12, 13, 17, 20-23, 25, 29, 31, 32, 38
A	JP 2003-262118 A (NGK Insulators, Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), & WO 2003/076774 A1	1-51

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B38/06, B01J35/04, B01D39/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B38/00-38/10, B01J35/00-35/12, B01D39/00-39/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 01-167281 A (鐘紡株式会社) 1989. 06. 30, 特 許請求の範囲 (1), 第2頁右上欄~右下欄, 第3頁左上欄 (ファミリーな し)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	J P 07-223879 A (鐘紡株式会社) 1995. 08. 22, 【請求項1】, 【0011】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	J P 03-001090 A (鐘紡株式会社) 1991. 01. 07, 第 3頁右上欄~左下欄 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 04. 2005

国際調査報告の発送日

26. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁

4 T

3552

電話番号 03-3581-1101 内線 3415

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 08-301672 A (信越化学工業株式会社) 1996. 11. 19, 【請求項1】, 【0007】, 【0014】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
X Y	J P 06-056554 A (株式会社村田製作所) 1994. 03. 01, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-17, 20, 31 4, 6, 7, 21-25, 51
X Y	J P 11-171663 A (旭硝子株式会社) 1999. 06. 29, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-17 4, 6, 7
Y	J P 2002-326881 A (日立金属株式会社) 2002. 11. 12, 【請求項1】 (ファミリーなし)	4, 7
Y	J P 2003-236384 A (旭硝子株式会社) 2003. 08. 26, 【0020】 - 【0022】, 【0034】 (ファミリーなし)	6, 21-23, 25
X	WO 2002/072671 A1 (積水化学工業株式会社) 2002. 09. 19, 第7頁 (ファミリーなし)	18, 19
Y	J P 2002-274947 A (イビデン株式会社) 2002. 09. 25, 【請求項1】 (ファミリーなし)	24
X Y	J P 2003-210922 A (イビデン株式会社) 2003. 07. 29, 【0062】, 【図4】 (ファミリーなし)	26-30, 39-43 32-38, 44-51
Y	WO 2002/096827 A1 (イビデン株式会社) 2002. 12. 05, 【請求項8】, 【請求項9】, 【請求項16】, 第12頁 (ファミリーなし)	32-35, 38, 44-47, 50
Y	J P 2002-356383 A (日本碍子株式会社) 2002. 07. 29, 【請求項1】, 【請求項7】, 【請求項8】, 【請求項14】 & US 2004/0033893 A1, 2004. 02. 19, 請求項1, 請求項7, 請求項8, 請求項14 & EP 1375454 A1 & WO 2002/081406 A1	36, 37, 48, 49
PX	J P 2004-083371 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2004. 03. 18, 【請求項1】, 【図1】 (ファミリーなし)	1, 3, 10, 12, 13, 17, 20-23, 25, 29, 31, 32, 38
A	J P 2003-262118 A (日本碍子株式会社) 2003. 09. 19 & WO 2003/076774 A1	1-51